

(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

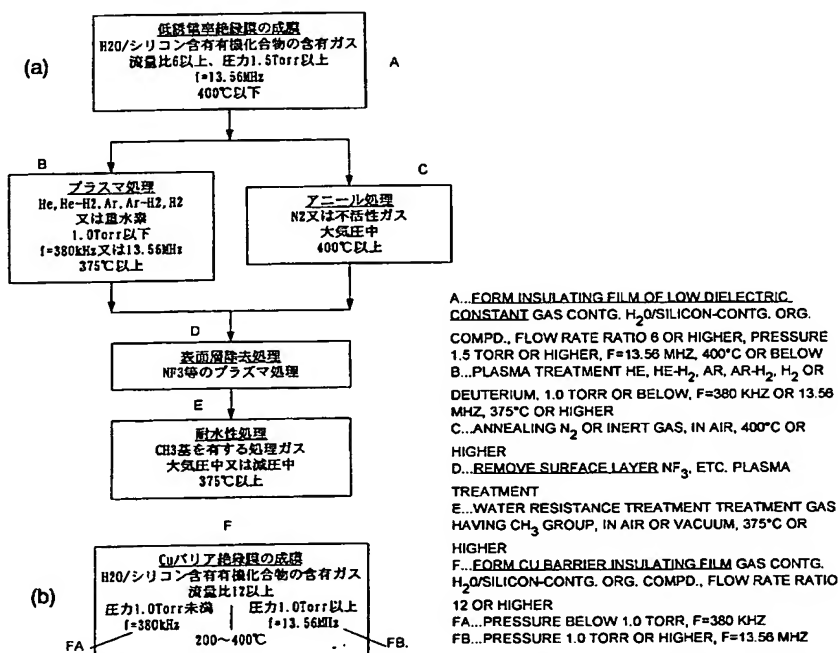
(10) 国際公開番号  
WO 2004/038782 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/316, 21/768  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013410  
(22) 国際出願日: 2003年10月20日 (20.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-310113 2002年10月24日 (24.10.2002) JP  
特願2003-010026 2003年1月17日 (17.01.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社半導体プロセス研究所 (SEMICONDUCTOR PROCESS LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒272-0001 千葉県市川市二俣 717番地30号アベックスビル4階株式会社半導体プロセス研究所内 Chiba (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩谷 喜美 (SHIOYA, Yoshimi) [JP/JP]; 〒272-0001 千葉県市川市二俣 717番地30号アベックスビル4階株式会社半導体プロセス研究所内 Chiba (JP). 西本 裕子 (NISHIMOTO, Yuhko) [JP/JP]; 〒272-0001 千葉県市川市二俣 717番地30号アベックスビル4階株式会社半導体プロセス研究所内 Chiba (JP). 前田 和夫 (MAEDA, Kazuo) [JP/JP]; 〒272-0001 千葉県市川市二俣 717番地30号アベックスビル4階株式会社半導体プロセス研究所内 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 岡本 啓三 (OKAMOTO, Keizo); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町3丁目11番7号山西ビル4階岡本国際特許事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): KR, US.

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 半導体装置及びその製造方法



(57) Abstract: A process for producing a semiconductor device in which while maintaining the functions of an insulating film of low dielectric constant, incorporation of nitrogen in the formed film can be avoided. While holding the flow rate ratio of H<sub>2</sub>O to any one of silicon-containing organic compounds having a siloxane bond or a CH<sub>3</sub> group at 4 or higher, film forming gases having the pressure thereof adjusted to 1.5 torr or higher are converted to plasma and reacted to thereby form an insulating film of low dielectric constant. Thereafter, the insulating film of low dielectric constant is either brought into contact with plasma of treatment gas containing at least any one of He, Ar, H<sub>2</sub>

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

and deuterium or heated at 400°C or above in an atmosphere of nitrogen gas or inert gas. In the formation of a barrier insulating film, the flow rate ratio of H<sub>2</sub>O to a silicon-containing organic compound is held at 12 or higher.

(57) 要約:

低誘電率絶縁膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにした半導体装置の製造方法を提供する。シロキサン結合又はC H<sub>3</sub>基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れかーに対するH<sub>2</sub>Oの流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整した成膜ガスをプラズマ化し、反応させて低誘電率絶縁膜を形成する。その後、低誘電率絶縁膜をH e、A r、H<sub>2</sub>又は重水素のうち少なくとも何れかーを含む処理ガスのプラズマに接触させるか、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で温度400℃以上で加熱処理する。バリア絶縁膜を形成する際には、シリコン含有有機化合物に対するH<sub>2</sub>Oの流量比を12以上とする。

## 明 細 書

## 半導体装置及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、Cu配線を被覆して低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜が形成された半導体装置及びその製造方法に関する。

## 10 背景技術

近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RCディレイタイムの小さい低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率絶縁膜と称する。）が用いられている。

Cu配線を被覆する層間絶縁膜として低誘電率絶縁膜を用いた場合、低誘電率絶縁膜は多孔性を有するため、Cuが容易に拡散しやすく、絶縁性の低下を招く虞がある。従って、低誘電率絶縁膜とCu配線の間に、Cuの拡散を防止するための絶縁膜（以下、バリア絶縁膜と称する。）を用いることが多い。

低誘電率絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物と $N_2O$ を含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜し、 $O_2$ プラズマ処理などを行うことで多孔質化している。また、バリア絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物と $N_2O$ を含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。或いは、形成膜についてCuの拡散に対するバリア性をさらに向上させるため、シリコン含有有機化合物と $N_2O$ にさらに $N_2$ や $NH_3$ などを添加した成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。

25

発明の開示

低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜においては、窒素を含む成膜ガスに起因して膜中に取り込まれた窒素が問題となっている。以下に、窒素により引き起こされる問題について詳しく説明する。

窒素を含む成膜ガスにより成膜された低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜に対し  
5 てデュアルダマシン法によりビアホールや配線溝を形成する際に、 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 以下の線幅を露光するKrFやArF用の化学増幅レジストを使用した場合、設計どおりのパターンを形成できないという問題があった。種々の調査によれば、この現象は、低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜中の窒素が放出されて、レジストの架橋反応を過剰に引き起こすことが原因となっていると推定されている。特に、  
10 低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜の成膜ガスの構成ガスとして $\text{N}_2$ や $\text{NH}_3$ などだけでなく $\text{N}_2\text{O}$ を用いると、この現象が起きる傾向がある。

本発明の目的は、低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜の成膜において、それぞれの膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる半導体装  
15 置の製造方法及びその方法により作成された半導体装置を提供することである。

請求項1記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を4以上とし、かつ圧力を $1.5\text{ Torr}$ 以上に調整して、成膜ガスを生成す  
20 る工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する工程と、前記処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する工程と、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程とを有することを特徴とし、

25 請求項2記載の発明は、請求項1記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに印加する電力は周波数 $1\text{ MHz}$ 以上の電力であることを特徴とし、

請求項3記載の発明は、請求項1又は2の何れか一に記載の半導体装置の製造

方法に係り、前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 未満の電力であることを特徴とし、

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 又は 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であるこ

5 とを特徴とし、

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスの圧力を 1.0 Torr 以下に調整することを特徴とし、

請求項 6 記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスの圧力を 0.5 Torr 以下に調整することを特徴とし、

10 請求項 7 記載の発明は、請求項 1 乃至 6 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程において、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温することを特徴とし、

請求項 8 記載の発明は、請求項 1 乃至 7 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程の

15 後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とし、

請求項 9 記載の発明は、請求項 8 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とし、

20 請求項 10 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板  
25 上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程とを有することを特徴とし、

請求項 1 1 記載の発明は、請求項 1 0 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とし、

- 請求項 1 2 記載の発明は、請求項 1 0 又は 1 1 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とし、

請求項 1 3 記載の発明は、請求項 1 2 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 3 7 5 °C 以上に昇温し、 $\text{CH}_3$  基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とし、

- 10 請求項 1 4 記載の発明は、前記  $\text{CH}_3$  基を有する処理ガスは、請求項 9 又は 1 3 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )、ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、或いはテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) のうち何れかーのメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ )、ジメチルジメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ ) 或いはメチルトリメトキシシラン ( $\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ ) のうち何れかーのアルコキシシランであることを特徴とし、

請求項 1 5 記載の発明は、請求項 1 乃至 1 4 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスの圧力を 1. 7 5 Torr 以上に調整することを特徴とし、

- 20 請求項 1 6 記載の発明は、請求項 1 乃至 1 5 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を形成する工程において、前記基板を 2 5 °C 以上、4 0 0 °C 以下に昇温することを特徴とし、

- 請求項 1 7 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れかーと  $\text{H}_2\text{O}$  とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を 1 2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、基板を 2 0 0 °C 以上、4 0 0 °C 以下に昇温する工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、

反応させて前記昇温した基板上にバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 18 記載の発明は、請求項 17 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整し、かつ前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とし、

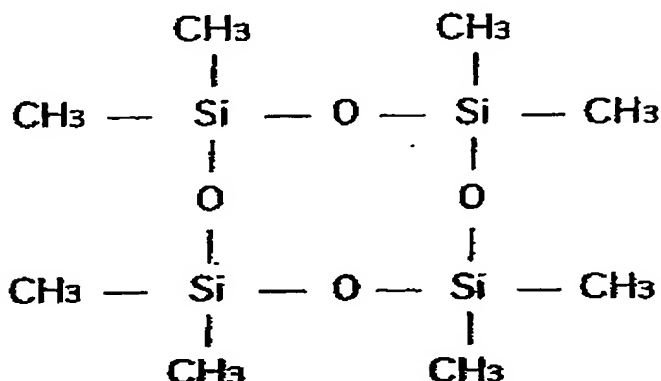
請求項 19 記載の発明は、請求項 17 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整し、前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とし、

請求項 20 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と  $\text{H}_2\text{O}$  とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を 1/2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整する工程と、基板を  $200^\circ\text{C}$  以上、 $400^\circ\text{C}$  以下に昇温する工程と、周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させて第 1 の絶縁膜を形成する工程と、前記成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整する工程と、前記基板を  $200^\circ\text{C}$  以上、 $400^\circ\text{C}$  以下に昇温する工程と、周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0

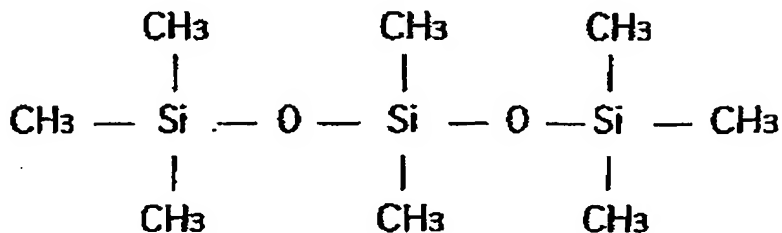
Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させて前記第 1 の絶縁膜上に第 2 の絶縁膜を形成し、前記第 1 及び第 2 の絶縁膜からなるバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 2 1 記載の発明は、請求項 1 7 乃至 2 0 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を添加し、又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) 或いはアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を添加し、又は一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を添加することを特徴とし、

請求項 2 2 記載の発明は、請求項 1 乃至 2 1 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン ( $\text{HMD S O} : (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン ( $\text{OMCT S}$ )

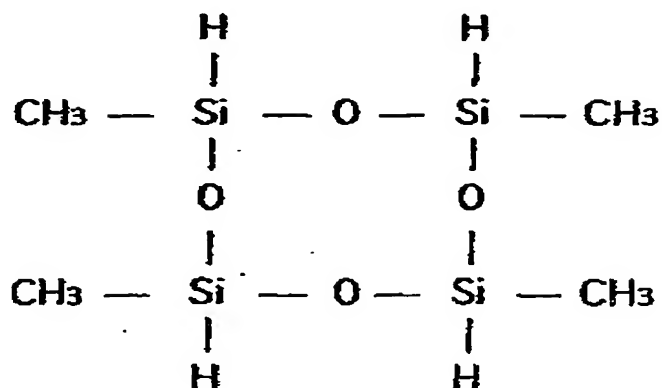


オクタメチルトリシロキサン ( $\text{OMTS}$ )



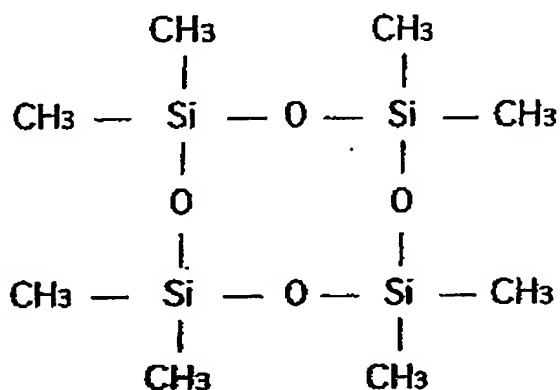


又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

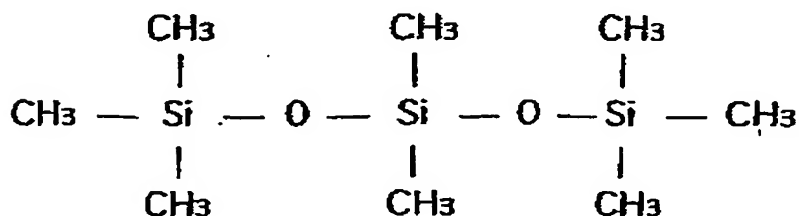


のうち何れか一であることを特徴とし、

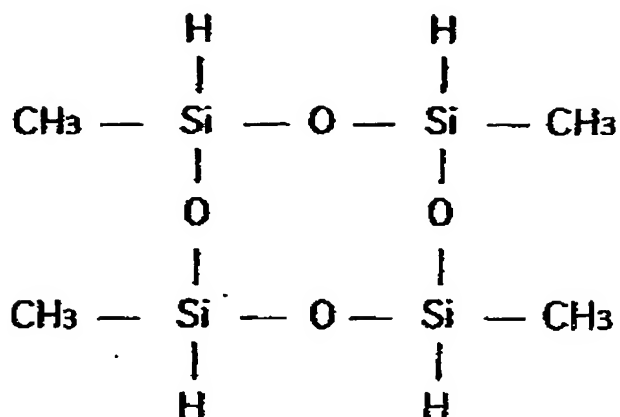
- 請求項 2 3 記載の発明は、請求項 1 乃至 2 1 の何れか一に記載の半導体装置の
- 5 製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO :  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)



オクタメチルトリシロキサン (OMTS)



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)



のうち何れか一の、少なくとも一つのCH<sub>3</sub>基をFで置き換えた化合物であることを特徴とし、

- 5 請求項24記載の発明は、請求項1乃至23の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記CH<sub>3</sub>基を有するシリコン含有有機化合物は、モノメチルシラン (SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))、ジメチルシラン (SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルシラン

(SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、或いはテトラメチルシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>))、ジメチルジメトキシシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 或いはメチルトリメトキシシラン (TM

- 10 S:Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とし、

請求項25記載の発明は、請求項1乃至24の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x, yは正の整数)、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>又はC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x, yは0 (但し、x=y=0を除く。)又は正の整数、zは正の整

- 15 数)を添加することを特徴とし、

請求項26記載の発明は、請求項25記載の半導体装置の製造方法に係り、前記C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>であることを特徴とし、

請求項27記載の発明は、請求項25記載の半導体装置の製造方法に係り、前記C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>は、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>又はCHF<sub>3</sub>であることを特徴とし、

請求項 2 8 記載の発明は、請求項 2 5 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記  $C_xH_yB_z$  は、 $B_2H_6$  であることを特徴とし、

請求項 2 9 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 1 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 1 7 又は 2 0 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 3 0 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 1 0 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 1 7 又は 2 0 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 3 1 記載の発明は、請求項 2 9 又は 3 0 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とし、

請求項 3 2 記載の発明は、請求項 1 乃至 3 1 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とし、

請求項 3 3 記載の発明は、半導体装置に係り、請求項 1 乃至 3 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により作成されたことを特徴としている。

以下に、上記本発明の構成に基づく作用について説明する。

本発明によれば、酸化性ガスとして、 $N_2O$  の代わりに  $H_2O$  を用いているため、形成膜中には窒素が含まれない。 $O_2$  など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 $H_2O$  を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるためである。特に、シリコン含有有機化合物に対する  $H_2O$  の流量比を、例えば 4 以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができる。

一方、シリコン含有有機化合物に対する  $H_2O$  の流量比を高めると、比誘電率 (k) も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマ CVD 法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を 1 MHz 以上と高

くし、かつガス圧力を1.5 Torr以上と高くする。好ましくは1.75 Torr以上とする。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を400℃以下と低くする。

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられるC-HやO-Hなどが多く含まれるため、比誘電率が2.6乃至2.7とSOD膜(Spin On Dielectrics)と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-HやO-Hなどを排出する。

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、H<sub>2</sub>又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する。さらに、ガス圧力を例えば、1 Torr以下、好ましくは0.5 Torr以下に調整する。そして、その処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する。その処理ガスのプラズマを温度375℃以上(400乃至450℃の範囲が好ましい)に昇温した低誘電率絶縁膜に接触させる。調査によれば、He、Ar、H<sub>2</sub>又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスに電力を印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。特に、ガス圧力を1 Torr以下に調整した処理ガスに周波数1 MHz未満の電力を印加して生成したプラズマを用いるとより一層有効である。更に、処理中に低誘電率絶縁膜を温度375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中でアニール処理しているのは、膜の酸化を防止するためである。また、温度400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくても膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜の表面は密度が高く緻密化しており比誘電率も高くなっている。一方形成膜の内部は多孔質化しており、吸湿性が高い可能性がある。従って、NF<sub>3</sub>等のプラズマガスにより比誘電率の高い形成膜の表面層を除去して比誘電率を下げる。その後、吸湿性が高い可

能性がある形成膜に対して、形成膜を大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、 $375^{\circ}\text{C}$ 以上に昇温し、 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスを接触させることで、耐湿性を向上させることができる。

- 5 これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

- さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いるのは、化合物中に既に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を含んでいるので、形成膜中に $\text{Si}-\text{O}$ 結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つの $\text{CH}_3$ 基をFで置き換えた化合物を用いることで、形成膜中にFを含ませて、より低誘電率化を図ることができる。
- 10

- また、成膜ガスの構成ガスとして、 $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物を用いるのは、形成膜中に $\text{CH}_3$ 基が多く含まれると $\text{Si}$ が $\text{CH}_3$ 基で終端され、空孔が形成されて誘電率を低くできるためである。
- 15

- また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y$ は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  ( $x, y$ は0 (但し、 $x=y=0$ を除く。)又は正の整数、 $z$ は正の整数)を添加して成膜することで、低誘電率絶縁膜とバリア絶縁膜とを積層した構造においてバリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、バリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ を用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中にFやBを含ませてより低誘電率化を図ることができる。
- 20

- また、低誘電率絶縁膜とともに用いるバリア絶縁膜においても、低誘電率絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と酸化性ガスとして $\text{H}_2\text{O}$ を用いているが、シリコン含有有機化合物に対する $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を、例えば1/2
- 25

以上と高めるとともに、ガス圧力を 1.0 Torr 以下と低くする。また、成膜中の基板温度を 200 乃至 400℃とする。なお、成膜ガスのプラズマ化周波数は 1 MHz 以下と低くしてもよいし、1 MHz 以上と高くしてもよい。以上の成膜条件とすることで、低誘電率絶縁膜と比べて、比誘電率は多少高くなるが、Cu  
5 の拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、バリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

また、バリア絶縁膜については、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素 ( $N_2O$ )、窒素 ( $N_2$ ) 或いはアンモニア ( $NH_3$ ) などを適宜組み合わせて添加し、レジストの架橋反応に影響を与えない程度に形成膜に微量含ませることも  
10 可能である。これにより、Cu の拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

また、バリア絶縁膜の成膜ガスに、 $C_xH_y$  ( $x, y$  は正の整数)、 $C_xH_yF_z$  又は  $C_xH_yB_z$  ( $x, y$  は 0 (但し、 $x=y=0$  を除く。) 又は正の整数、 $z$  は正の整数) を添加して成膜することで、バリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した  
15 構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対してバリア絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ CVD 装置の構成を示す側面図である。

20 第 2 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及び Cu バリア絶縁膜の成膜工程について示すフローチャートである。

第 3 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及び Cu バリア絶縁膜の成膜ガスに関し、特に有効なガスの  
25 組み合わせについて示す表である。

第 4 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第

1 実施例の成膜条件 I で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の $\text{H}_2\text{O}$ 依存性を示すグラフである。

第 5 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 2 実施例の成膜条件 II で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の $\text{C}_4\text{F}_8$ 依存性を示すグラフである。

第 6 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 3 実施例の成膜条件 III で形成されたシリコン酸化膜に関し、成膜後のプラズマ処理前後におけるその比誘電率及び屈折率の $\text{H}_2\text{O}$ 依存性を示すグラフである。

第 7 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の $\text{H}_2\text{O}$ 依存性を示すグラフである。

第 8 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

第 9 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の $\text{C}_2\text{H}_4$ 依存性を示すグラフである。

第 10 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

第 11 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4、第 5 実施例に用いた試料の構造を示す断面図である。

第 12 図 (a) 乃至 (g) は、本発明の第 2 及び第 3 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図である。

第 13 図は、本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 6 実施例の成膜条件 VI で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

発明の実施をするための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(本発明の実施の形態である成膜方法に用いるプラズマCVD／処理装置の説

5 明)

第1図は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマCVD／処理装置101の構成を示す側面図である。

このプラズマCVD／処理装置101は、プラズマガスにより基板21上にバリア絶縁膜や低誘電率絶縁膜を形成する場所であり、形成膜を後処理する場所でもある成膜／処理部101Aと、成膜ガス及び処理ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス／処理ガス供給部101Bとから構成されている。

成膜／処理部101Aは、第1図に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通／非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

チャンバ1内には対向する一対の上部電極2と下部電極3とが備えられ、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する高周波電力供給電源

(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8のうち少なくとも高周波電力供給電源7から上部電極2に高周波電力(PHF)を供給し、又は低周波電力供給電源8から下部電極3に低周波電力(PLF)を供給して、成膜ガス等をプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガス等をプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

25 なお、下部電極3には、周波数380kHzのみならず、周波数100kHz以上、1MHz未満の低周波電力を印加することができるし、また、下部電極3に対向する上部電極2には、周波数13.56MHzのみならず、周波数1MHz



z 以上の高周波電力を印加してもよい。さらに、第 1 図では上部電極 2 に高周波電源が接続され、下部電極 3 に低周波電源が接続されているが、高周波電源 7 は上部電極 2 に限らず、上部電極 2 又は下部電極 3 の何れか一に接続され、かつ低周波電源 8 は下部電極 3 に限らず、他の電極に接続されていれば、この発明の目的を達成することができる。

上部電極 2 は成膜ガス等の分散具を兼ねている。上部電極 2 には複数の貫通孔が形成され、下部電極 3 との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガス等の放出口（導入口）となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス／処理ガス供給部 101 B と配管 9 a で接続されている。また、場合により、上部電極 2 には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極 2 を温度凡そ 100℃程度に加熱しておくことにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極 2 に付着するのを防止するためである。

下部電極 3 は基板 21 の保持台を兼ね、また、保持台上の基板 21 を加熱するヒータ 12 を備えている。

成膜ガス／処理ガス供給部 101 B には、成膜ガスの供給源として、 $H_2O$  の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $CH_3$  基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 $C_xH_y$ 、 $C_xH_yF_z$  又は  $C_xH_yB_z$  の供給源と、一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) の供給源と、アンモニア ( $NH_3$ ) の供給源と、窒素 ( $N_2$ ) の供給源とが設けられている。また、処理ガスの供給源として、 $He$ 、 $He-H_2$ 、 $Ar$ 、 $Ar-H_2$ 、 $H_2$ 、重水素の供給源と、図示しない  $NF_3$  の供給源と、 $CH_3$  基を有する処理ガスの供給源とが設けられている。なお、 $CH_3$  基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と  $CH_3$  基を有する処理ガスの供給源とは共通となっており、第 1 図では  $CH_3$  基を有するガスの供給源で表している。また、窒素 ( $N_2$ ) の供給源は成膜ガスの供給源と、処理ガスの供給源を兼ねている。

これらのガスは適宜分岐配管 9 b 乃至 9 i 及びこれらすべての分岐配管 9 b 乃至 9 i が接続された配管 9 a を通して成膜／処理部 101 A のチャンバ 1 内に供給される。分岐配管 9 b 乃至 9 i の途中に流量調整手段 11 a 乃至 11 h や、分

岐配管 9 b 乃至 9 i の導通／非導通を制御する開閉手段 10 b 乃至 10 q が設置され、配管 9 a の途中に配管 9 a の閉鎖／導通を行う開閉手段 10 a が設置されている。なお、第 1 図には  $\text{NF}_3$  の供給源や配管を示していないが、上記他のガスの配管系と同じような構成となっている。

- 5     以上のような成膜／処理装置 101 によれば、成膜ガスの供給源として、 $\text{H}_2$  の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{NF}_3$  の供給源と、 $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  の供給源と、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の供給源と、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の供給源と、窒素 ( $\text{N}_2$ ) の供給源とを備えている。また、処理ガスの供給源
- 10    として、窒素 ( $\text{N}_2$ ) の供給源と、 $\text{He}$ 、 $\text{He-H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ar-H}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NF}_3$  の供給源と、重水素の供給源と、 $\text{CH}_3$  基を有する処理ガスの供給源とを備えている。さらに成膜ガス及び処理ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段 2、3、7、8 を備えている。

- 15    これにより、低誘電率を有するシリコン酸化からなる低誘電率絶縁膜 (Low-k 膜) の成膜と、以下に説明する低誘電率絶縁膜の成膜後のプラズマ処理又はアニール処理、表面層除去処理及び耐水性処理と、 $\text{Cu}$  の拡散を防止するバリア機能を有するシリコン酸化膜又はシリコン酸化窒化膜からなる  $\text{Cu}$  バリア絶縁膜の成膜とを、同一のチャンバ内で連続して行うことができる。

(本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法の説明)

- 20    次に、この発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜と  $\text{Cu}$  バリア絶縁膜の成膜方法について説明する。

- 25    低誘電率絶縁膜と  $\text{Cu}$  バリア絶縁膜とでは、成膜条件のほかに、膜形成の全体の工程が異なる。即ち、耐湿性に優れ、かつ低誘電率を有し、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含む低誘電率絶縁膜 (Low-k 膜) の作成には、第 2 図 (a) に示すように、成膜工程と、成膜後の形成膜の処理工程 (プラズマ処理又はアニール処理、必要により、表面層除去処理、耐水性処理) が必要となる。また、銅の拡散防止機能に優れ、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含む  $\text{Cu}$  バリア絶

縁膜の作成では、第2図(b)に示すように、基本的に成膜工程だけでよく、成膜後の形成膜の処理工程は必須ではない。

まず、成膜条件のうち、低誘電率絶縁膜、及びCuバリア絶縁膜の成膜ガスを構成する、特に有効なガスの組み合わせについて、第3図を参照して説明する。

- 5      この第3図は、低誘電率絶縁膜(Low-k膜)、及びCuバリア絶縁膜を形成するための成膜ガスを構成する各ガスの組み合わせについて示す表である。以下に、第3図の形成膜の表示に従って具体的に成膜ガスの特に有効な構成を列挙する。

(i) 低誘電率絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

- (1)、(3)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  
10  $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物

(2)、(4)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  
は  $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

(ii) Cuバリア絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

- (5)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$ 基  
15 を有するシリコン含有有機化合物

(6)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$ 基  
を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

(7)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$ 基  
を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{N}_2\text{O}$

- (8)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$ 基  
20 を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ / $\text{N}_2\text{O}$

(9)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$ 基  
を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{NH}_3$

- (10)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$   
25 基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ / $\text{NH}_3$

(11)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$   
基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{N}_2$

(1 2)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z/\text{N}_2$

(1 3)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$

5 (1 4)  $\text{H}_2\text{O}$ /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物/ $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z/\text{N}_2\text{O}/\text{N}$   
 $\text{H}_3$

次に、上記以外の成膜条件、及び膜形成の全体の工程を説明するとともに、上記を含む成膜条件、及び膜形成の全体の工程を採用した理由、又は効果とを説明  
10 する。

低誘電率絶縁膜の形成においては、形成膜中に窒素が含まれないようにするため、酸化性ガスとして  $\text{N}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{H}_2\text{O}$  を用いている。 $\text{O}_2$  など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 $\text{H}_2\text{O}$  を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるためである。特に、シリコン含有有機化合物に対する  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を、例えば 4 以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができ  
15 ける。

一方、シリコン含有有機化合物に対する  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を高めると、比誘電率 (k) も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマ CVD 法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を 1 MHz 以上と高くし、かつガス圧力を 1.5 Torr 以上、好ましくは 1.75 Torr 以上と高くする。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を 400℃以下と低くする。

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられる C-H などが多く含まれるため、比誘電率が 2.6 乃至 2.7 と、SOD 膜 (Spin On Dielectrics) と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-H などを排出し、比誘電率をさらに低減させる。  
25

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、 $\text{H}_2$  又は重水素のうち少なくとも何れか一を含むガスを準備し、ガス圧力を 1 Torr 以下、好ましくは 0.5 Torr

- 以下に調整して、処理ガスを生成する。そして、その処理ガスに電力を印加してプラズマ化する。その第1の処理ガスのプラズマに、低誘電率絶縁膜を温度375℃以上、好ましくは400乃至450℃の範囲に昇温して接触させる。調査によれば、He、Ar、H<sub>2</sub>又は重水素のうち少なくとも何れか一を含み、ガス圧力を1 Torr 以下に調整した第1の処理ガスに電力、好ましくは周波数1 MHz 以上の電力を印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。この場合、低誘電率絶縁膜を温度375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。
- 10      また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガス（Ar、Heなど）の雰囲気中で、温度400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中でアニール処理しているのは、低誘電率絶縁膜の酸化を防止するためである。また、温度400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくても形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。
- 15      プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜の表層は密度が高く緻密化しており比誘電率も高くなっている。調査によれば、形成膜の表層の密度は2.2 g/cm<sup>3</sup>で、屈折率は凡そ1.6であった。一方、形成膜の内部は多孔質化しており、吸湿性が高い可能性がある。従って、NF<sub>3</sub>等のプラズマガスにより比誘電率の高い形成膜の表面層を除去して形成膜の比誘電率を下げる。その後、吸湿性が高い可能性がある形成膜に対して、大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、375℃以上に昇温した状態でCH<sub>3</sub>基を有する処理ガスを接触させて耐湿性を向上させている。具体的には、CH<sub>3</sub>基を有する処理ガス、例えばHMD SOを流量50 sccm 以上とし、ガス圧力を1 Torr 以上として、1分間程度以上処理する。
- 20      これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いている。その理由は、化合物中に既に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を含んでいるので、形成膜中に $\text{Si}-\text{O}$ 結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つの $\text{CH}_3$ 基を $\text{F}$ で置き換えた化合物を用いてもよい。形成膜中に $\text{F}$ を含ませて、より低誘電率化を図るためである。

また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに、 $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y$ は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  ( $x, y$ は0 (但し、 $x=y=0$ を除く。) 又は正の整数、 $z$ は正の整数) を添加してもよい。これにより、低誘電率絶縁膜と $\text{Cu}$ バリア絶縁膜とを積層した構造において $\text{Cu}$ バリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、 $\text{Cu}$ バリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ を用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中に $\text{F}$ 又は $\text{B}$ を含ませて、より低誘電率化を図ることができる。

また、低誘電率絶縁膜とともに用いる $\text{Cu}$ バリア絶縁膜においても、低誘電率絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と酸性ガスとして $\text{H}_2\text{O}$ を用いるが、低誘電率絶縁膜の場合と異なり、シリコン含有有機化合物に対する $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を、例えば1.2以上と高める。この場合、ガス圧力に関しては、印加する電力のプラズマ化周波数が1 MHz未満の場合、1.0 Torr未満と低くし、プラズマ化周波数が1 MHz以上で周波数1 MHz未満のバイアス電力を印加している場合、1.0 Torr以上と高くする。また、成膜中の基板温度を200乃至400℃とする。以上の成膜条件により、比誘電率は多少高くなるが、 $\text{Cu}$ の拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、 $\text{Cu}$ バリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

或いは、 $\text{Cu}$ バリア絶縁膜については、レジストの架橋反応に影響を与えない

程度に形成膜に窒素を含むように、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 或いはアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) などを適宜組み合わせて、微量添加することも可能である。これにより、Cu の拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

- 5      また、Cu バリア絶縁膜の成膜ガスに、 $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y$  は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  ( $x, y$  は 0 (但し、 $x=y=0$  を除く。) 又は正の整数、 $z$  は正の整数) を添加してもよい。これにより、Cu バリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対して Cu バリア絶縁膜のエッチング耐性を確保
- 10    することができる。

なお、低誘電率絶縁膜を形成した後に、引き続き、その上に Cu バリア絶縁膜を形成する場合、大気圧中又は減圧中で耐水性処理後に、大気に曝さないで引き続き、Cu バリア絶縁膜の成膜を行うことが好ましい。低誘電率絶縁膜が大気中の水分を吸収して比誘電率が高くなるのを防止するためである。

- 15    次に、本発明に用いる成膜ガスである、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物や、 $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  及び成膜後の処理に用いる、 $\text{CH}_3$  基を有する処理ガスについて説明する。

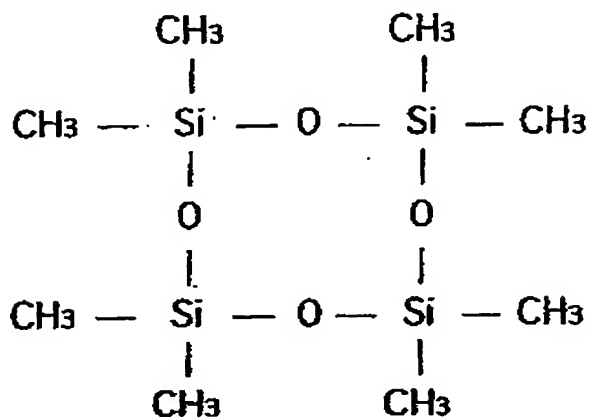
代表例として以下に示すものを用いることができる。

- 20    (i) シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物

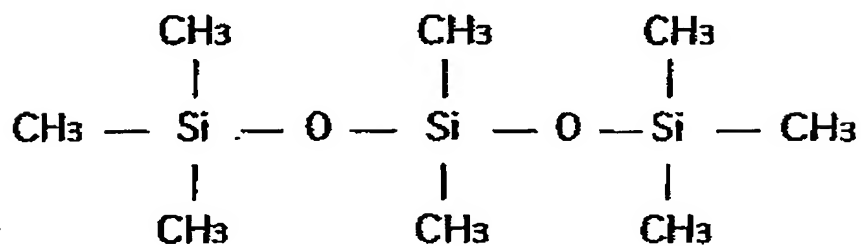
(a) F を含まない化合物

ヘキサメチルジシロキサン ( $\text{HMDSO} : (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

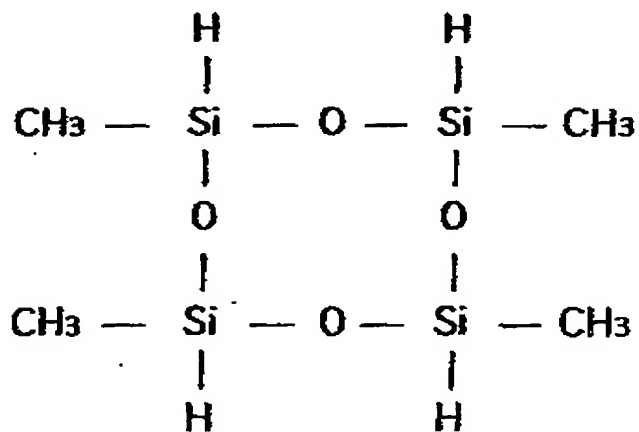
## オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)



## オクタメチルトリシロキサン (OMTS)



## 5 テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)





(b) Fを含む化合物

上記 (a) の化合物において、少なくとも一つのメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) を F に置き換えた化合物

(ii)  $\text{C}_x\text{H}_y$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  又は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

5 (a)  $\text{C}_x\text{H}_y$

$\text{C}_2\text{H}_4$

(b)  $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$

$\text{C}_3\text{F}_8$

$\text{C}_4\text{F}_8$

10  $\text{CHF}_3$

(c)  $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

$\text{B}_2\text{H}_6$

(iii)  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物及び  $\text{CH}_3$  基を有する処理ガス

(a) 上記 (i) のシリコン含有有機化合物

15 (b) メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ;  $n = 0$  乃至 3)

モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )

ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )

トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )

テトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )

20 (c) アルコキシ結合を有する化合物

ジメチルジメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ )

ジメチルジエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ )

メチルトリメトキシシラン ( $\text{TMS}:\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$ )

次に、上記プラズマ CVD 装置を用いてこの発明の成膜方法により形成された  
25 シリコン含有絶縁膜の比誘電率、屈折率及びリーク電流密度を調査した結果について説明する。

(1) 第 1 実施例

第1実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の一例である。試料は、銅配線が形成された基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。H<sub>2</sub>Oガス流量依存性を調べるため、H<sub>2</sub>Oガス流量を変化させた。

- 5 シリコン酸化膜の成膜前に前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。処理方法は、平行平板型プラズマ励起CVD装置を用い、NH<sub>3</sub>を流量500 sccmで導入してガス圧力を1 Torrに調整し、周波数13.56 MHzで100 W程度の電力を10秒印加してNH<sub>3</sub>をプラズマ化し、基板を375℃に加熱した状態でそのプラズマに接触させた。

10 (成膜条件 I)

(i) 成膜ガス条件

HMD SOガス流量：50 sccm

H<sub>2</sub>Oガス流量：200～1800 sccm

ガス圧力：1.75 Torr

15 (ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF：300 W

低周波電力(380KHz)PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

20 膜厚：700 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後における形成膜の比誘電率(k(1MHz))と屈折率のH<sub>2</sub>Oガス流量依存性を調査した結果を第4図に示す。第4図の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸はH<sub>2</sub>Oガス流量(sccm)を示す。

- 25 比誘電率(k(1MHz))は、シリコン酸化膜に直流電圧を印加し、その直流電圧に周波数1 MHzの信号を重畳したC-V測定法により容量を測定し、その容量値から算出した。また、屈折率は、エリプソメータで6328オングストローム

のHe-Neレーザを用いて測定した。以下の実施例でも同じ。

5     なお、屈折率を測定しているのは、以下のように、C-H、O-Hなどに起因するイオン分極及び配向分極の大きさを評価できるためである。高い周波数の光で測定しているため、イオン分極や配向分極を除いた電子分極の大きさ $k_e$  (屈折率 $n$ の2乗と表される。)を知ることができる。従って、上記比誘電率( $k(1\text{MHz})$ )及び電子分極( $k_e$ )により、 $k(1\text{MHz})=k_e(\text{電子分極})+k_i(\text{イオン分極})+k_o(\text{配向分極})$ の式から、 $k_i(\text{イオン分極})+k_o(\text{配向分極})$ の大きさを知ることができる。さらに、イオン分極 $k_i$ は、FT-IRのデータからK-K変換(クラマースクロニツヒ変換)を使って計算することができるので、配向分極 $k_o$ のみの大きさも  
10    知ることができる。

第4図によれば、成膜直後で、凡そ2.9とかなり低い比誘電率が得られた。比誘電率に関し、 $\text{H}_2\text{O}$ ガス流量に対する依存性は小さく、 $\text{H}_2\text{O}$ ガス流量200乃至1800 sccmの範囲であまり変化はなかった。その $\text{H}_2\text{O}$ ガス流量の200 sccm以上という調査範囲が、低誘電率絶縁膜に関し、シリコン含有有機化合物  
15    に対する $\text{H}_2\text{O}$ ガスの流量比を4以上とした根拠である。

なお、屈折率は、 $\text{H}_2\text{O}$ ガス流量に対する依存性は小さく、1.38乃至1.39程度であり、比誘電率と屈折率の2乗(約1.9)の差は1以上有り、比較的大きい。

## (2) 第2実施例

20    第2実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。試料は、第1実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。 $\text{C}_4\text{F}_8$ ガス流量依存性を調べるため、 $\text{C}_4\text{F}_8$ ガス流量を変化させた。第2実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で前処理を行い、銅配線の  
25    表面酸化膜を除去した。

(成膜条件II)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H<sub>2</sub>Oガス流量：1000 sccm

C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス流量：0～50 sccm

ガス圧力：1.5 Torr

5 (ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF：300 W

低周波電力(380KHz)PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

10 膜厚：500 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後の形成膜の比誘電率(k)と屈折率のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス流量依存性を調査した結果を第5図に示す。第5図の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸はC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス流量(sccm)を示す。

15 第5図によれば、第1実施例の成膜ガスにC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスを添加しているが、比誘電率は第1実施例とほぼ同じく、凡そ2.9であった。比誘電率に関し、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス流量に対する依存性は少なく、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス流量0乃至50 sccmの範囲であり変化はなかった。

20 なお、屈折率は1.37乃至1.39が得られた。比誘電率と屈折率の2乗の差は第1実施例と同じ程度あり、比較的大きい。

(3) 第3実施例

第3実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。ここでは、成膜後のHe-H<sub>2</sub>プラズマ処理の前後での特性変動(比誘電率、屈折率)について調査した。試料は、第1実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。H<sub>2</sub>Oガス流量依存性を調べるため、H<sub>2</sub>Oガス流量を変化させた。第3実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で前処

理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。

(成膜条件 III)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO ガス流量 : 5 0 sccm

5 H<sub>2</sub>O ガス流量 : 2 0 0 ~ 1 4 0 0 sccm

ガス圧力 : 2 . 0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) P<sub>HF</sub> : 3 0 0 W

低周波電力(380KHz) P<sub>LF</sub> : 0 W

10 (iii) 基板加熱温度 : 2 0 0 °C

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚 : 7 0 0 nm

(プラズマ処理条件 I)

(i) 雰囲気

15 ガス : He に H<sub>2</sub> を 3 % 混合させたガス (He-H<sub>2</sub>( 3 % ) と表示)

ガス圧力 : 0 . 5 Torr

(ii) プラズマ化条件

P<sub>HF</sub> : 4 0 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 7 5 °C

20 (iv) 処理時間 : 2 分

第 6 図は、上記成膜条件 III により成膜したシリコン酸化膜について、上記プラズマ処理条件 I でプラズマ処理した前後での特性 (比誘電率、屈折率) 変動について調査した結果を示すグラフである。第 6 図の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H<sub>2</sub>O ガス流量 (sccm) を示す。図中、●印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の比誘電率を示し、○印はプラズマ処理後の形成膜の比誘電率を示す。◆印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の屈折率を示し、◇印はプラズマ処理後の

形成膜の屈折率を示す。

第6図によれば、成膜直後の比誘電率凡そ2.9であったものが、プラズマ処理後に凡そ2.47に低減した。この場合も、比誘電率は $H_2O$ ガス流量に対する依存性は少なく、 $H_2O$ ガス流量200乃至1400 sccmの範囲であまり変化はなかった。このように、プラズマ処理による比誘電率低減の効果は著しい。

一方、成膜直後の屈折率凡そ1.4であったものが、プラズマ処理後に凡そ1.51に増加した。また、 $H_2O$ ガス流量に対する依存性は少なかった。従って、プラズマ処理により比誘電率と屈折率の2乗(約2.3)の差は小さくなった。この結果より、電子分極は少し増加するが、それ以上に、結合が弱いと考えられるC-HやO-Hに起因するイオン分極及び配向分極は減少していることが確認できた。即ち、プラズマ処理によりC-HやO-Hが形成膜から除去されて比誘電率が低減することを確認できた。

#### (4) 第4実施例

第4実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の一例である。試料は、第11図に示すように、銅膜31の上にCuバリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32を形成した。そのシリコン酸化膜32は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。 $H_2O$ ガス流量依存性を調べるため、 $H_2O$ ガス流量を変化させた。第4実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

#### 20 (成膜条件IV)

##### (i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

$H_2O$ ガス流量：0～2000 sccm

ガス圧力：1.0 Torr

##### 25 (ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF：0 W

低周波電力(380KHz)PLF：150 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：50 nm

このシリコン酸化膜32について、成膜直後の比誘電率(k)と屈折率のH<sub>2</sub>Oガス流量依存性を調査した結果を第7図に示す。第7図の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸はH<sub>2</sub>Oガス流量(sccm)を示す。

第7図によれば、H<sub>2</sub>Oガス流量が凡そ400 sccmまではH<sub>2</sub>Oガス流量の増加とともに比誘電率も増加した。即ち、H<sub>2</sub>Oガス流量0 sccmで比誘電率3.7であったものが、H<sub>2</sub>Oガス流量400 sccmで比誘電率4.2となった。H<sub>2</sub>Oガス流量400 sccmより大きい範囲では、H<sub>2</sub>Oガス流量の増加とともに比誘電率はあまり変化せず、4.2程度で推移した。

なお、屈折率に関しては、H<sub>2</sub>Oガス流量が凡そ400 sccmまではH<sub>2</sub>Oガス流量の増加とともにあまり変化せず、ほぼ1.66前後であった。しかし、H<sub>2</sub>Oガス流量400 sccm以降は、H<sub>2</sub>Oガス流量の増加とともに減少した。即ち、H<sub>2</sub>Oガス流量400 sccmで1.66であったものが、H<sub>2</sub>Oガス流量2000 sccmで1.55となった。

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は以下の通りである。

20 (熱処理条件)

(i) 雰囲気ガス：N<sub>2</sub>

(ii) 基板加熱温度：450℃

(iii) 処理時間：4時間

その結果を第8図に示す。第8図の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度(A/cm<sup>2</sup>)を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度(MV/cm)を示す。その電界強度は印加した電圧より換算したものである。

第8図によれば、Cuに対する拡散阻止能力は成膜時のH<sub>2</sub>Oガス流量に依存

することが確認できた。即ち、成膜時の $H_2O$ ガス流量400 sccmの場合、熱処理前には高い電界強度まで急激に立ち上がる現象は見られなかったが、熱処理後には電界強度が低いところで、急激に立ち上がる現象が見られた。このことはCuの拡散により形成膜の絶縁性がなくなっていることを示している。これに対し、成膜時の $H_2O$ ガス流量600 sccm以上では、そのような現象は観察されず、形成膜はCuの拡散阻止能力を保持していることを示している。その $H_2O$ ガス流量600 sccm以上という範囲が、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに関し、シリコン含有有機化合物に対する $H_2O$ ガスの流量比を1.2以上とした根拠である。

#### (5) 第5実施例

第5実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の他の一例である。試料は、第4実施例と同じく銅膜31の上にCuバリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32aを形成した。そのシリコン酸化膜32aは、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。 $C_2H_4$ ガス流量依存性を調べるため、 $C_2H_4$ ガス流量を変化させた。第3実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

#### (成膜条件V)

##### (i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

$H_2O$ ガス流量：1000 sccm

$C_2H_4$ ガス流量：0～300 sccm

ガス圧力：1.0 Torr

##### (ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF：0 W

低周波電力(380KHz)PLF：150 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

##### (iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：50 nm



このシリコン酸化膜 3 2 a について、比誘電率 (k) と屈折率の成膜時の  $C_2H_4$  ガス流量依存性を調査した結果を第 9 図に示す。第 9 図の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は  $C_2H_4$  ガス流量 (sccm) を示す。

- 5 第 9 図によれば、成膜時の  $C_2H_4$  ガス流量に対して比誘電率はあまり変化せず、4. 3 乃至 4. 4 程度で推移した。なお、屈折率に関しては、 $C_2H_4$  ガス流量の増加とともに増大した。即ち、 $C_2H_4$  ガス流量 0 sccm で 1. 6 2 であったものが、 $C_2H_4$  ガス流量 3 0 0 sccm で 1. 7 1 となった。

- 10 また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は第 4 実施例と同じとした。

その結果を第 1 0 図に示す。第 1 0 図の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 ( $A/cm^2$ ) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 ( $MV/cm$ ) を示す。

- 15 第 1 0 図によれば、 $C_2H_4$  ガス流量 0 sccm 以外は熱処理前より、リーク電流密度が急激な立ち上がりをする電界強度は低下したが、ダメージとなる程度ではなく、Cu に対する拡散阻止能力は成膜時の  $C_2H_4$  ガス流量に依存しないことが確認できた。

#### (6) 第 6 実施例

- 20 第 6 実施例の絶縁膜は Cu バリア絶縁膜の一例である。試料は、第 4 実施例と同じく銅膜 3 1 の上に Cu バリア絶縁膜であるシリコン酸化膜 3 2 を形成した。そのシリコン酸化膜 3 2 は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。第 6 実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第 1 実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

(成膜条件 VI)

- 25 (i) 成膜ガス条件

HMD SO ガス流量 : 5 0 sccm

$H_2O$  ガス流量 : 1 0 0 0 sccm

ガス圧力：1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF：300W

低周波電力(380KHz)PLF：25W

5 (iii) 基板加熱温度：375°C

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：50nm

このシリコン酸化膜32について、成膜直後の比誘電率(k)を調査した結果、3.9であった。

10 また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は以下の通りである。

(熱処理条件)

(i) 雰囲気ガス： $N_2$

(ii) 基板加熱温度：450°C

15 (iii) 処理時間：4時間

その結果を第15図に示す。第15図の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度( $A/cm^2$ )を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度( $MV/cm$ )を示す。その電界強度は印加した電圧より換算したものである。

第15図によれば、リーク電流は $1MV/cm$ で $10^{-10} \sim 10^{-9} A/cm^2$ と極めて小さく、かつ絶縁破壊耐性も十分に高い。Cuに対する拡散阻止能力が高いことを確認することができた。また、Cuに対する拡散阻止能力に対する成膜時の $H_2O$ ガス流量依存性は上記実施例と同様と考えられる。即ち、シリコン含有有機化合物に対する $H_2O$ ガスの流量比を1.2以上とする範囲が好適である。

(第2の実施の形態)

25 次に、第12図(a)～(g)を参照して、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

第12図(g)は、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置を示す断面図

である。この半導体装置は、同図に示すように、基板 6 1 上に下部配線埋込絶縁膜 6 2 が形成されている。下部配線埋込絶縁膜 6 2 は、膜厚約 5 0 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）6 2 a と、膜厚約 5 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる第 1 の上部保護層（Cu バリア絶縁膜）6 3 a とが積層されてなる。下部配線埋込絶縁膜 6 2 を貫通する下部配線溝 6 4 に銅拡散阻止膜である TaN 膜 6 5 a と銅膜 6 5 b とからなる下部配線 6 5 が埋め込まれている。基板 6 1 は半導体基板や他の導電層でもよいし、絶縁性基板でもよい。

これらの上にビアホール 6 8 が形成された配線層間絶縁膜 6 6 と上部配線溝 6 9 が形成された上部配線埋込絶縁膜 6 7 が形成されている。

配線層間絶縁膜 6 6 は膜厚約 5 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる第 2 の下部保護層（Cu バリア絶縁膜）6 6 a と、膜厚約 5 0 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）6 6 b と、膜厚約 5 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる第 2 の上部保護層（Cu バリア絶縁膜）6 6 c とから構成されている。

上部配線埋込絶縁膜 6 7 は、膜厚約 5 0 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）6 7 a と、膜厚約 5 0 nm の  $\text{SiO}_2$  膜からなる第 3 の上部保護層（Cu バリア絶縁膜）6 7 b とから構成されている。

上部配線溝 6 9 はビアホール 6 8 よりも大きい開口面積を有し、ビアホール 6 8 と接続するように形成されている。ビアホール 6 8 と上部配線溝 6 9 内には、よく知られたデュアルダマシン法により銅拡散阻止膜である TaN 膜 7 0 a と銅膜 7 0 b とからなる接続導体 7 0 と同じく銅拡散阻止膜である TaN 膜 7 0 a と銅膜 7 0 b とからなる上部配線 7 1 が一体的に埋め込まれている。そして、最上部全面はこの発明に係る  $\text{SiO}_2$  膜からなる最上部保護層（Cu バリア絶縁膜）7 2 によって被覆されている。

以上の低誘電率絶縁膜及び Cu バリア絶縁膜はすべて本発明に係る絶縁膜である。

次に、第 1 2 図（a）～（g）を参照して本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置の製造方法を説明する。第 1 図の成膜装置を用いるものとする。

- まず、第12図(a)に示すように、成膜装置のチャンバ1内に基板61を搬入し、基板61上に、低誘電率を有する膜厚約500nmのSiO<sub>2</sub>膜62を形成する。SiO<sub>2</sub>膜62は下部配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる。成膜ガス条件は、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガス流量を50 sccm、H<sub>2</sub>Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.75 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数380 kHzの低周波電力(PLF)を印加せず、周波数13.56 MHzの高周波電力(PHF)を300 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第1実施例の成膜条件Iに相当する。さらに、成膜後、第3実施例の形成膜に対するプラズマ処理、又は窒素或いは不活性ガス雰囲気中での形成膜に対するアニール処理と、形成膜の表面層除去処理と、減圧中でのCH<sub>3</sub>基を有する処理ガスによる形成膜に対する耐水性処理とを同じチャンバ1内で行う。なお、下記するように引き続きバリア絶縁膜を形成する場合、耐水性処理は適宜省略することも可能である。
- 引き続き、大気に曝さないで、同じチャンバ1内で、成膜ガスとしてシロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガスとH<sub>2</sub>Oを用いたプラズマCVD法により、膜厚約50nmのSiO<sub>2</sub>膜(Cuバリア絶縁膜)63を形成する。成膜ガス条件は、HMDSOガス流量を50 sccm、H<sub>2</sub>Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.0 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数13.56 MHzの高周波電力(PHF)を印加せず、周波数380 kHzの低周波電力(PLF)を150 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第4実施例の成膜条件IVに相当する。成膜されたSiO<sub>2</sub>膜63は、周波数1 MHzで測定した比誘電率が凡そ4.2であり、電界強度4 MV/cmのときリーク電流が10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>であった。

次いで、チャンバ1内から基板61を外部に取り出し、SiO<sub>2</sub>膜63上に化学増幅レジストなどからなるレジスト膜を形成する。次いで、フォトリソグラフィ法

により配線溝を形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、第12図(b)に示すように、マスク73aを形成する。このとき、 $\text{SiO}_2$ 膜63は窒素を含まないので、レジスト膜73aの架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク73aを形成することができる。次いで、第12図(b)に示すように、マスク73aに基づいて $\text{SiO}_2$ 膜63及び62をエッチングして配線溝64を形成する。 $\text{SiO}_2$ 膜63aは保護層となる。

次に、第12図(c)に示すように、配線溝64の内面に銅拡散阻止膜としてTa<sub>2</sub>N膜65aを形成する。続いて、図示しない銅シード層を形成した後、銅膜65bを埋め込んで、Ta<sub>2</sub>N膜及びTa膜65aと、銅膜65bとからなる下部配線65を形成する。

次いで、成膜前に、銅膜65b表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。その処理方法は、平行平板型プラズマ励起CVD装置を用い、 $\text{NH}_3$ を流量500 sccmで導入してガス圧力を1 Torrに調整し、周波数13.56 MHzの電力を印加して $\text{NH}_3$ をプラズマ化し、基板61を375℃に加熱した状態で銅膜65bをそのプラズマに接触させる。

次に、成膜装置のチャンバ1内に基板61を搬入し、第12図(d)に示すように、下部配線65を被覆する $\text{SiO}_2$ 膜からなる保護層(Cuバリア絶縁膜)66aを形成する。保護層66aに関し、成膜条件は、HMDSOガス流量を50 sccm、 $\text{H}_2\text{O}$ ガス流量を1000 sccm、 $\text{C}_2\text{H}_4$ ガス流量を100 sccmとし、そのガス圧力を1.0 Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数13.56 MHzの高周波電力(PHF)を印加せず、周波数380 kHzの低周波電力(PLF)を150 W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第5実施例の成膜条件Vに相当する。

その後、この保護層66a上に、配線層間絶縁膜66の主たる絶縁膜となる、膜厚約500 nmの $\text{SiO}_2$ 膜からなる絶縁膜(低誘電率絶縁膜)66b、及び膜厚約50 nmの $\text{SiO}_2$ 膜からなる保護層(Cuバリア絶縁膜)66cを、同じチャ

ンパ１内で連続形成し、接続導体を埋め込むための配線層間絶縁膜６６を形成する。

主たる絶縁膜６６ｂに関し、下部配線埋込絶縁膜６２の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。また、保護層６６ｃに関し、保護層６６ａの成膜条

５ 件と同じとする。

続いて、同じようにして保護層６６ｃ上に配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる、 $\text{SiO}_2$ 膜からなる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）６７ａ、及び $\text{SiO}_2$ 膜からなる保護層

（Ｃｕバリア絶縁膜）６７ｂを同じチャンパ１内で連続形成し、上部配線を埋め込む配線埋込絶縁膜６７を形成する。主たる絶縁膜６７ａに関し、下部配線埋込

10 絶縁膜６２の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。保護層６７ｂに関し、保護層６６ａの成膜条件と同じとする。

次に、成膜装置のチャンパ１内から基板６１を外部に取り出し、第１２図（ｅ）乃至第１２図（ｇ）に示すように、良く知られたデュアルダマシン法により、接続導体７０と上部配線７１を形成する。以下に、デュアルダマシン法を詳

15 細に説明する。

即ち、保護層６７ｂ上にレジスト膜を形成した後、フォトリソグラフィー法によりビアホールを形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、第１２図

（ｅ）に示すように、マスク７３ｂを形成する。このとき、保護層６７ｂは窒素を含まないので、レジスト膜７３ｂの架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク７  
20 ３ｂを形成することができる。

次いで、レジスト膜７３ｂの開口部を通して保護層６７ｂ及び絶縁膜６７ａ、保護層６６ｃ及び絶縁膜６６ｂをエッチングし、貫通させる。これにより、配線層間絶縁膜６６のうち保護層６６ｃ及び主たる絶縁膜６６ｂに開口部６８が形成さ

25 れる。

次に、保護層６７ｂ上に別のレジスト膜を形成し、配線溝を形成すべき領域に開口部を形成し、第１２図（ｆ）に示すように、マスク７３ｃを形成する。この

とき、保護層 6 7 b、絶縁膜 6 7 a、保護層 6 6 c、絶縁膜 6 6 b 及び保護層 6 6 a は窒素を含まないので、レジスト膜 7 3 c の架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 7 3 c を形成することができる。

- 5 次いで、このマスク 7 3 c の開口部は最初の開口部の開口面積よりも大きく、かつ最初の開口部を含むように形成される。次いで、マスク 7 3 c の開口部を通して保護層 6 7 b 及び絶縁膜 6 7 a をエッチングし、貫通させる。このとき、下地の保護層 6 6 c は  $C_2H_4$  ガスを含む成膜ガスにより成膜されているので、主たる絶縁膜 6 7 a のエッチングガスに対してエッチング耐性を有し、このため、保護層 6 6 c でエッチングが停止される。これにより、配線埋込絶縁膜 6 7 に配線溝 6 9 が形成される。その後、保護層 6 6 a をエッチングして、配線層間絶縁膜 6 6 を貫通するビアホール 6 8 を形成する。これにより、ビアホール 6 8 底部に下部配線 6 5 が露出し、ビアホール 6 8 を通して下部配線 6 5 と配線溝 6 9 とが繋がる。
- 10 次に、第 1 2 図 (g) に示すように、TaN 膜及び Ta 膜 7 0 a をビアホール 6 8 と配線溝 6 9 の内面に形成した後、図示しない銅シード層を形成し、更にその上に銅膜 7 0 b を埋め込んで、接続導体 7 0 と上部配線 7 1 を形成する。以上が所謂デュアルダマシン法である。

- 20 次に、成膜前に、銅膜 6 5 b 表面の前処理条件と同じ条件で、銅膜 7 0 b 表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。次いで、保護層 6 3 又は 6 6 a と同じ成膜方法により、全面に  $SiO_2$  膜からなる保護層 7 2 を形成する。以上により、銅膜を主とする多層配線を有する半導体装置が完成する。

- 25 以上のように、この第 2 の実施の形態の半導体装置の製造方法によれば、主たる絶縁膜 6 2 a、6 6 b、6 7 a は、第 1 の実施の形態の第 1 実施例の成膜条件 I で成膜し、成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層除去処理と、耐水性処理とを行っている。即ち、第 1 の実施の形態の第 3 実施例類似の成膜条件で作成されているため、主たる絶縁膜 6 2 a、6 6 b、6 7 a は 2.5 以下の低

誘電率を有し、かつ耐湿性が高くなっている。また、保護層 6 3 a、6 6 a、6 6 c、6 7 b、7 2 は第 1 の実施の形態の第 4 及び第 5 実施例の成膜条件 IV 又は V で形成されているため、Cu に対して高い拡散阻止能力を有する。

しかも、表面に露出する絶縁膜 6 6 b、6 7 a や保護層 6 6 a、6 6 c、6 7 b が窒素を含まないので、フォトリソグラフィ法により下部配線溝 6 4、ビアホール 6 8、及び上部配線溝 6 9 を形成する際に、寸法精度の良いマスク 7 3 c を形成することができる。

さらに、配線層間絶縁膜 6 6 及び配線埋込絶縁膜 6 7 を下から順に開口面積が大きくなるように貫通させて、ビアホール 6 8 とビアホール 6 8 と繋がった配線溝 6 9 とを交互に形成している。即ち、保護層 6 6 c は主たる絶縁膜 6 7 a を選択的にエッチングする際にエッチングされる絶縁膜 6 7 a の下地となる。この発明が適用される保護層 6 6 c は  $C_2H_4$  を含む成膜ガスにより形成されているため、主たる絶縁膜 6 7 a のエッチャントに対してエッチングストッパとして有効に機能するとともに、下層の絶縁膜 6 6 b の過剰エッチングに対するマスクとして有効に機能する。

#### (第 3 の実施の形態)

次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

第 1 2 図 (g) の半導体装置と類似の構造を、第 3 の実施の形態に係る半導体装置に適用することができる。

この場合、主たる絶縁膜 6 2 a、6 6 b、6 7 a が本実施形態の低誘電率絶縁膜に対応し、保護層 6 3 a、6 6 a、6 6 c、6 7 b、7 2 が本実施形態のバリア絶縁膜に対応する。

また、第 1 2 図 (a) ~ (g) の半導体装置の製造方法と類似の方法を、第 3 の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に適用することができる。

この場合、主たる絶縁膜 6 2 a、6 6 b、6 7 a に対応する低誘電率絶縁膜は下記の成膜条件で成膜する。



(成膜条件)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO ガス流量 : 5 0 sccm

H<sub>2</sub>O ガス流量 : 1 0 0 0 sccm

5      ガス圧力 : 2 . 0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz)PHF : 3 0 0 W

低周波電力(380KHz)PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 3 0 0 °C

10      (iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚 : 7 0 0 nm

成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層の除去処理と、耐水性処理とを行う。また、保護層 6 3 a、6 6 a、6 6 c、6 7 b、7 2 に対応するバリア絶縁膜は第 1 の実施の形態の第 6 実施例の成膜条件 VI で形成する。

15      以上のような本発明の第 3 の実施の形態によれば、上記成膜条件で低誘電率絶縁膜成膜し、成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層の除去処理と、耐水性処理とを行うため、低誘電率絶縁膜は 2 . 4 前後の低誘電率を有し、かつ耐湿性が高くなっている。また、バリア絶縁は第 1 の実施の形態の第 6 実施例の成膜条件 VI で形成されるため、Cu に対して高い拡散阻止能力を有する。

20      以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

例えば、第 2 の実施の形態では、主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）6 2 a、6 6 b、6 7 a の成膜条件を、第 1 の実施の形態における第 1 実施例と第 3 実施例  
25      に記載の条件としているが、第 1 の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。また、第 3 の実施の形態における、主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）6 2 a、6 6 b、6 7 a の成膜条件は、第 1 の実施の形態

で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。

また、保護層（Cuバリア絶縁膜）63a、66a、66c、67b、72の成膜条件を、第1の実施の形態における第4実施例、第5実施例、第6実施例に記載の条件としているが、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変

5 更して適用することができる。

以上のように、本発明によれば、低誘電率絶縁膜の成膜において、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ を含み、シリコン含有有機化合物に対する $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を4以上に、かつガス圧力を1.5 Torr 以上になるように調整して成膜ガスを生成し、その成膜ガスに好ましくは周波数1 MHz 以上の高周波電力を印加してプラズマを生成し、好ましくは400℃以下に加熱した基板上に成膜している。さらに、成膜後、He等に好ましくは周波数1 MHz 未満の電力を印加してプラズマを生成し、そのプラズマにより形成膜に対してプラズマ処理し、又は窒素ガス等を用いて400℃以上の温度でアニール処理している。これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。さらに、形成膜の表面層を除去した後に露出した吸湿性が高い可能性がある膜に対して、 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスの減圧雰囲気中で加熱する耐水性処理を行うことにより、さらに、耐湿性に優れた特性を得ることが

10  
15  
20

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においては、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ を含み、シリコン含有有機化合物に対する $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を1.2以上と高めて成膜ガスを生成し、好ましくは周波数1 MHz 以下の低周波電力で基板バイアスするとともにその成膜ガスに印加してプラズマを生成し、200乃至400℃に昇温した基板上に成膜している。以上の成膜条件とすることで、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成しつ

25

つ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

- 10 He、Ar、 $\text{H}_2$ 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する工程と、

前記処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する工程と、

前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 15 2. 前記成膜ガスに印加する電力は周波数1 MHz以上の電力であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

3. 前記処理ガスに印加する電力は周波数1 MHz未満の電力であることを特徴とする請求項1又は2の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

4. 前記処理ガスに印加する電力は周波数1 MHz以上の電力であることを特徴とする請求項1又は2の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

- 20 5. 前記処理ガスの圧力を1.0 Torr以下に調整することを特徴とする請求項1乃至4の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

6. 前記処理ガスの圧力を0.5 Torr以下に調整することを特徴とする請求項1乃至4の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

- 25 7. 前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程において、前記低誘電率絶縁膜を375℃以上に昇温することを特徴とする請求項1乃至6の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

8. 前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程の後、前

記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

9. 前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 37  
5 5℃以上に昇温し、 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

10. シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と $\text{H}_2\text{O}$ とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 $\text{H}_2\text{O}$ の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程と

15. 有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

11. 前記成膜ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。

12. 前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の半導体装置の製造方法。  
20

13. 前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

25. 14. 前記 $\text{CH}_3$ 基を有する処理ガスは、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )、ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、或いはテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキ

シシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ )、ジメチルジメトキシシシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ ) 或いはメチルトリメトキシシシラン ( $\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ ) のうち何れか一のアルコキシシシランであることを特徴とする請求項 9 又は 13 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

- 5      15. 前記成膜ガスの圧力を 1.75 Torr 以上に調整することを特徴とする請求項 1 乃至 14 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

16. 前記低誘電率絶縁膜を形成する工程において、前記基板を 25℃以上、400℃以下に昇温することを特徴とする請求項 1 乃至 15 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

- 10      17. シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れかーと  $\text{H}_2\text{O}$  とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を 12 以上として、成膜ガスを生成する工程と、

基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、

- 15      前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて前記昇温した基板上にバリア絶縁膜を形成する工程と  
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

18. 前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整し、かつ前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 17 記載の半導体装置の製造方法。

19. 前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整し、前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成

し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 17 記載の半導体装置の製造方法。

20. シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は  $\text{CH}_3$  基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と  $\text{H}_2\text{O}$  とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記  $\text{H}_2\text{O}$  の流量比を 1.2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整する工程と、

基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、

10 周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させて第 1 の絶縁膜を形成する工程と、

前記成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整する工程と、

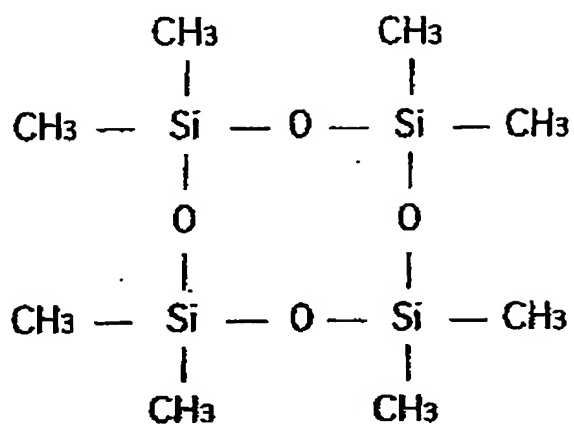
前記基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、

15 周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させて前記第 1 の絶縁膜上に第 2 の絶縁膜を形成し、前記第 1 及び第 2 の絶縁膜からなるバリア絶縁膜を形成する工程と

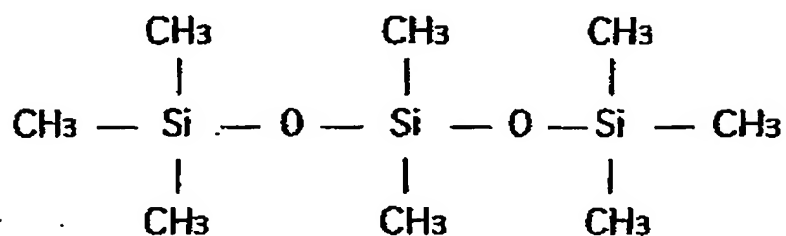
20 を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

21. 前記成膜ガスに、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を添加し、又は窒素 ( $\text{N}_2$ ) 或いはアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を添加し、又は一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を添加することを特徴とする請求項 17 乃至 20 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

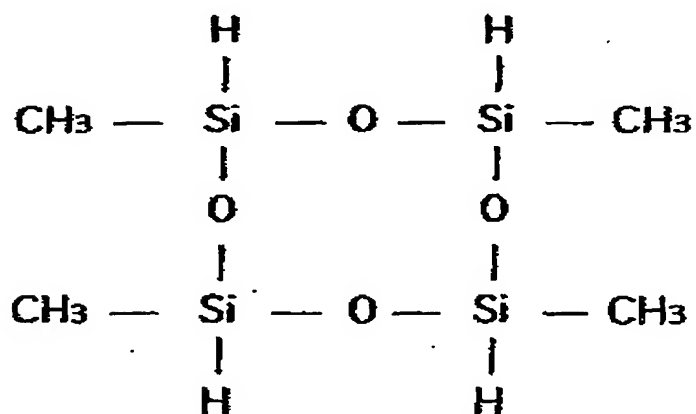
25 22. 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン ( $\text{HMDSO} : (\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)



オクタメチルトリシロキサン (OMTS)



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)



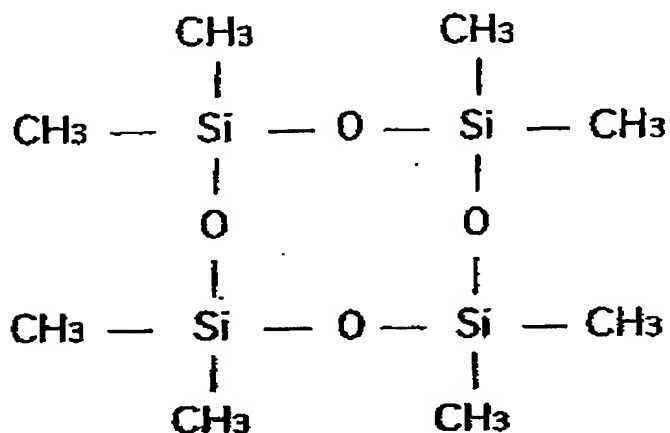
5

のうち何れか一であることを特徴とする請求項1乃至21の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

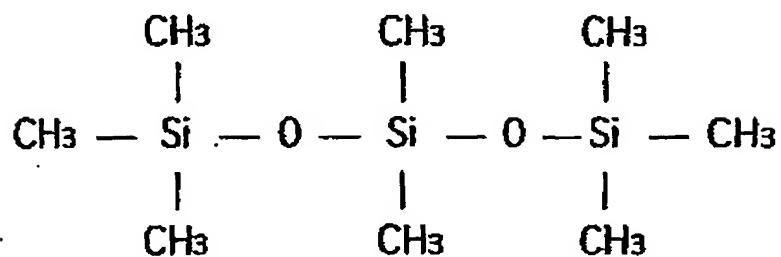
23. 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチル



ジシロキサン (HMD S O :  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCT S)

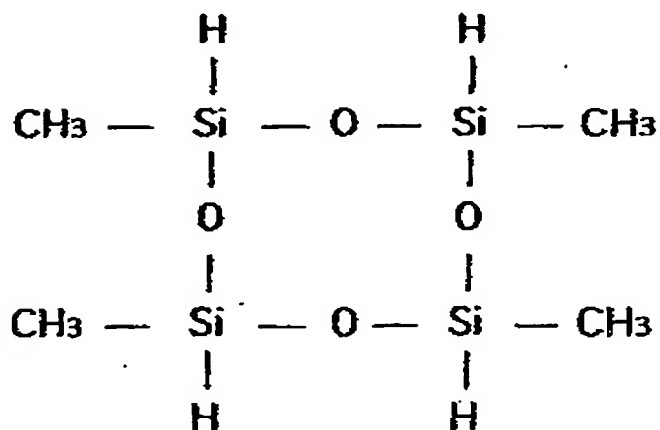


オクタメチルトリシロキサン (OMTS)



5

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCT S)



のうち何れか一の、少なくとも一つの $\text{CH}_3$ 基をFで置き換えた化合物であることを特徴とする請求項1乃至21の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

24. 前記 $\text{CH}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物は、モノメチルシラン( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )、ジメチルシラン( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、  
5 或いはテトラメチルシラン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ )、ジメチルジメトキシシラン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ )或いはメチルトリメトキシシラン( $\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ )のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とする請求項1乃至23の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

- 10 25. 前記成膜ガスに、 $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x, y$ は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$  ( $x, y$ は0 (但し、 $x=y=0$ を除く。)又は正の整数、 $z$ は正の整数)を添加することを特徴とする請求項1乃至24の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

26. 前記 $\text{C}_x\text{H}_y$ は、 $\text{C}_2\text{H}_4$ であることを特徴とする請求項25記載の半導体  
15 装置の製造方法。

27. 前記 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ は、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 又は $\text{CHF}_3$ であることを特徴とする請求項25記載の半導体装置の製造方法。

28. 前記 $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ は、 $\text{B}_2\text{H}_6$ であることを特徴とする請求項25記載の半導体装置の製造方法。

- 20 29. 請求項1記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項17又は20記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程と

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 25 30. 請求項10記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項17又は20記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成す

る工程と

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

31. 前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とする請

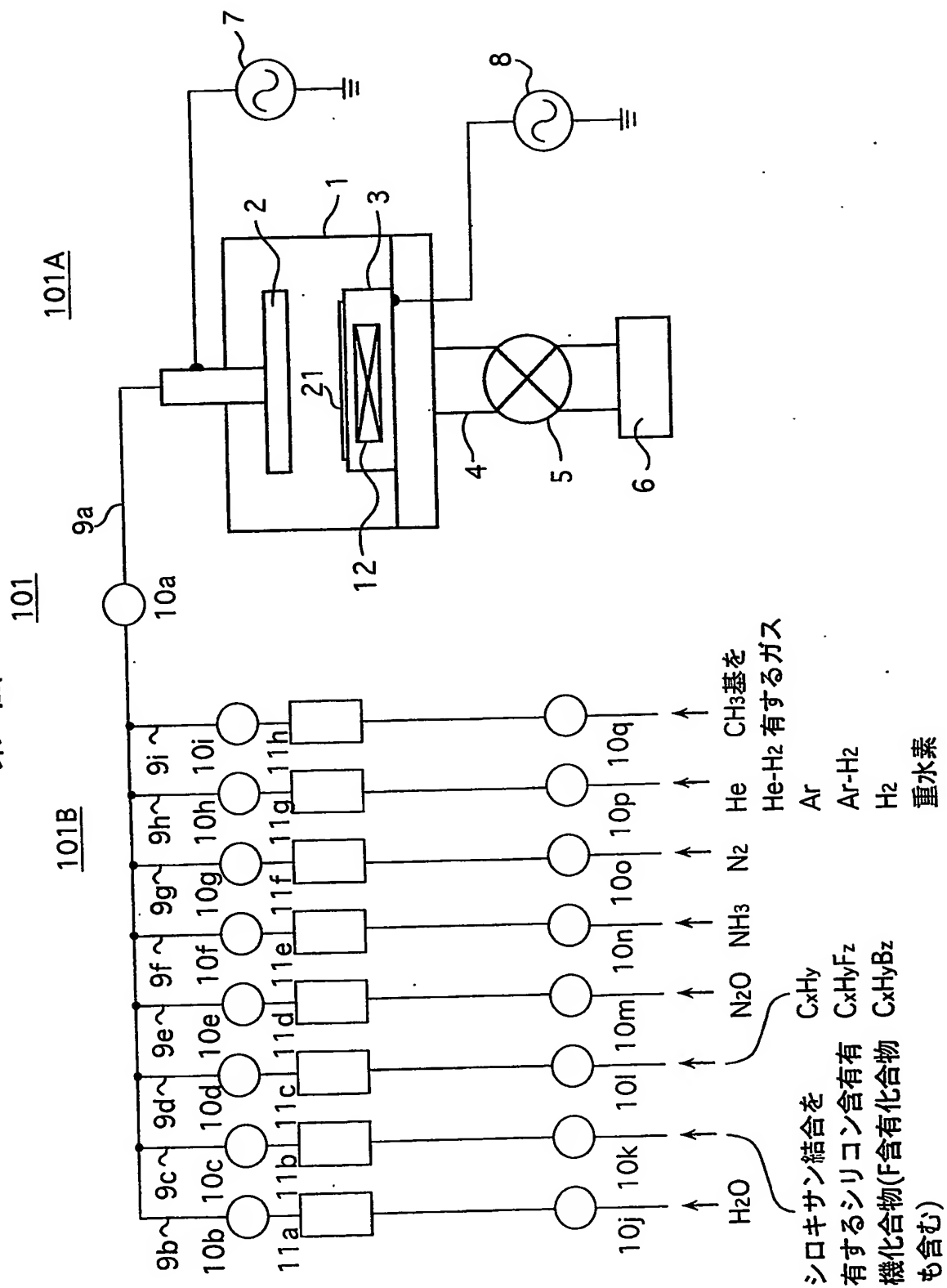
5 求項29又は30記載の半導体装置の製造方法。

32. 前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とする請求項1乃至31の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

33. 請求項1乃至32の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により作成されたことを特徴とする半導体装置。

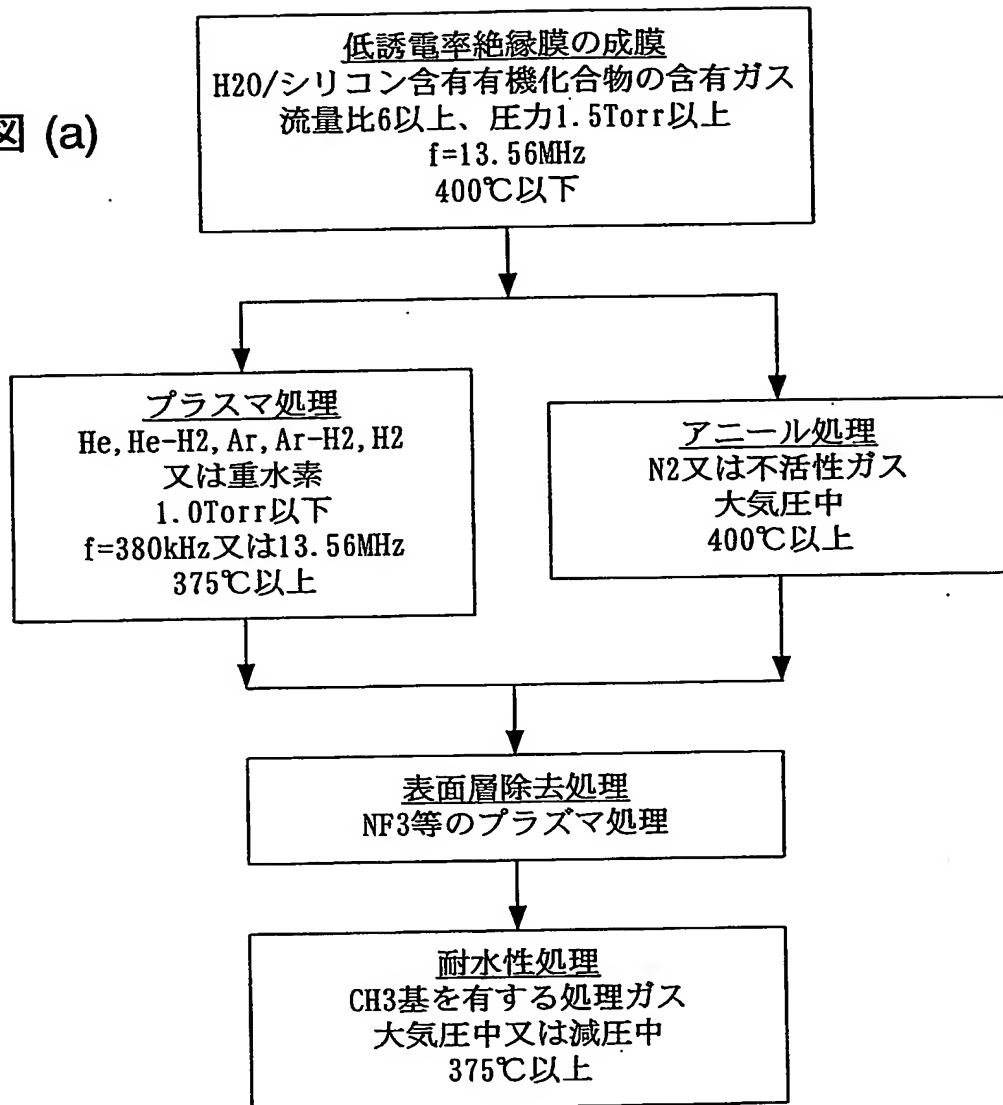
1/15

第1図

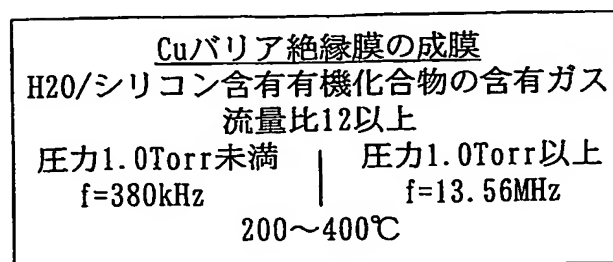


2/15

第2図 (a)



第2図 (b)



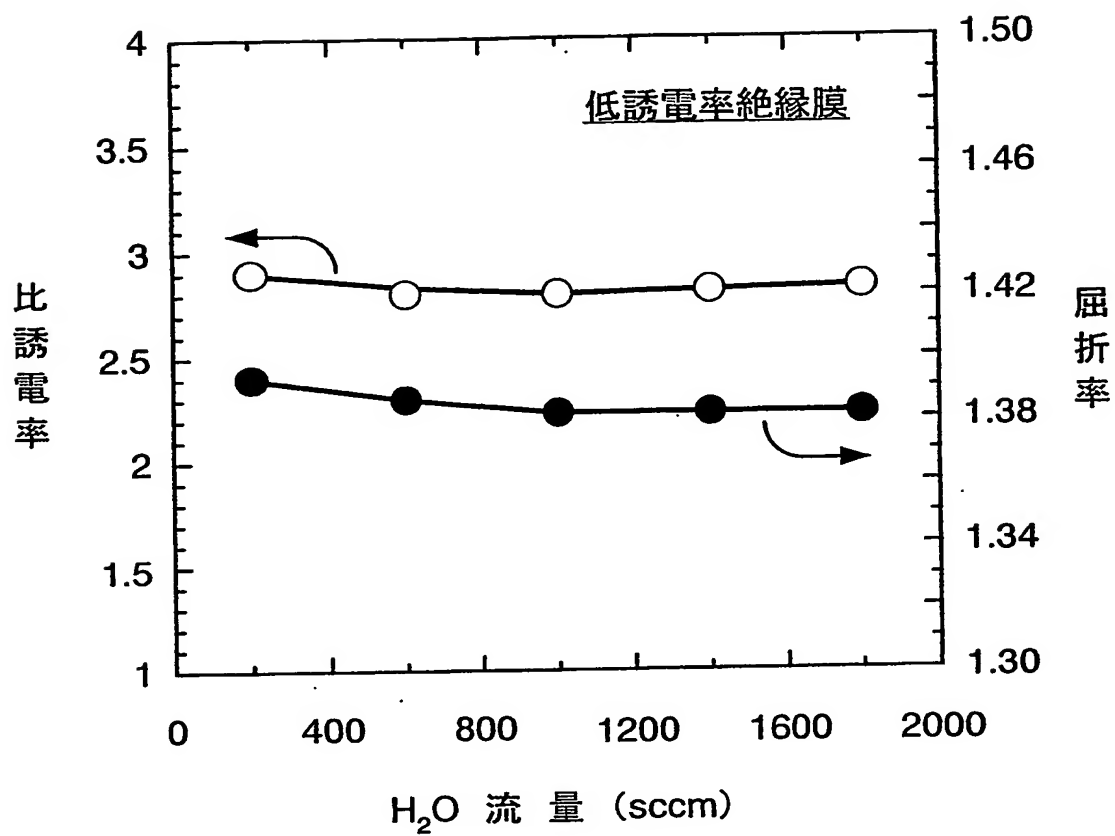
3/15

第3図

形成膜の表示	1 (2)	3 (4)	5 (6)	7 (8)	9 (10)	11 (12)	13 (14)
形成膜種類	Low-k	Low-k	バリア	バリア	バリア	バリア	バリア
H <sub>2</sub> O	○	○	○	○	○	○	○
シリコン含有有機化合物	○	○	○	○	○	○	○
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> F <sub>z</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> B <sub>z</sub>	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)
N <sub>2</sub> O				○			○
NH <sub>3</sub>					○		○
N <sub>2</sub>						○	
プラズマ処理	○						
アニール処理		○					
表面層除去処理	(○)	(○)					
耐水性処理	(○)	(○)					

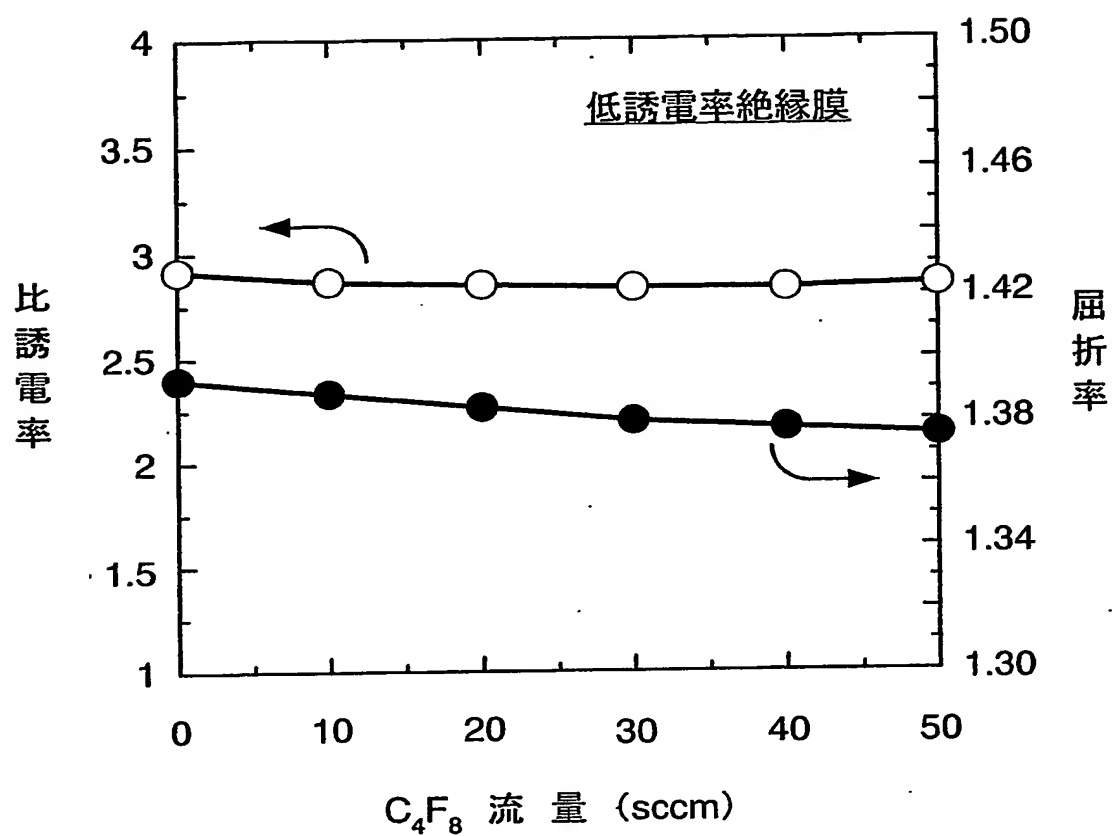
4/15

第4図



5/15

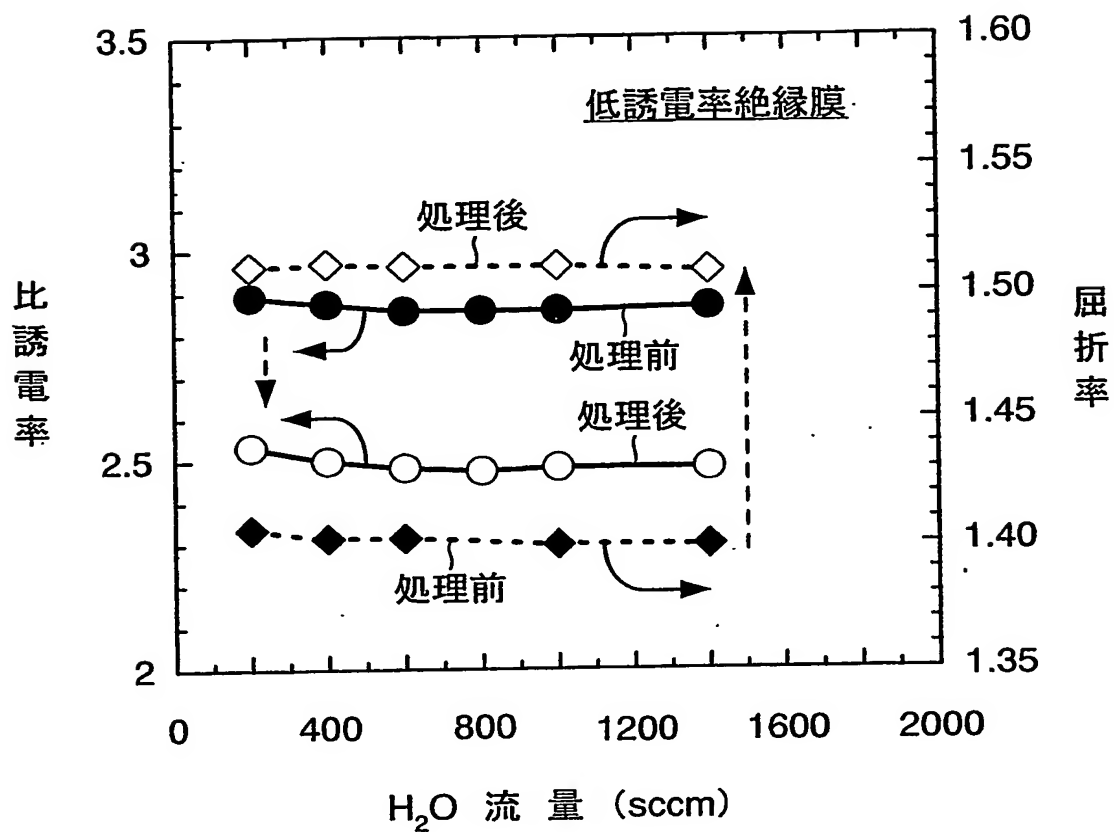
第5図





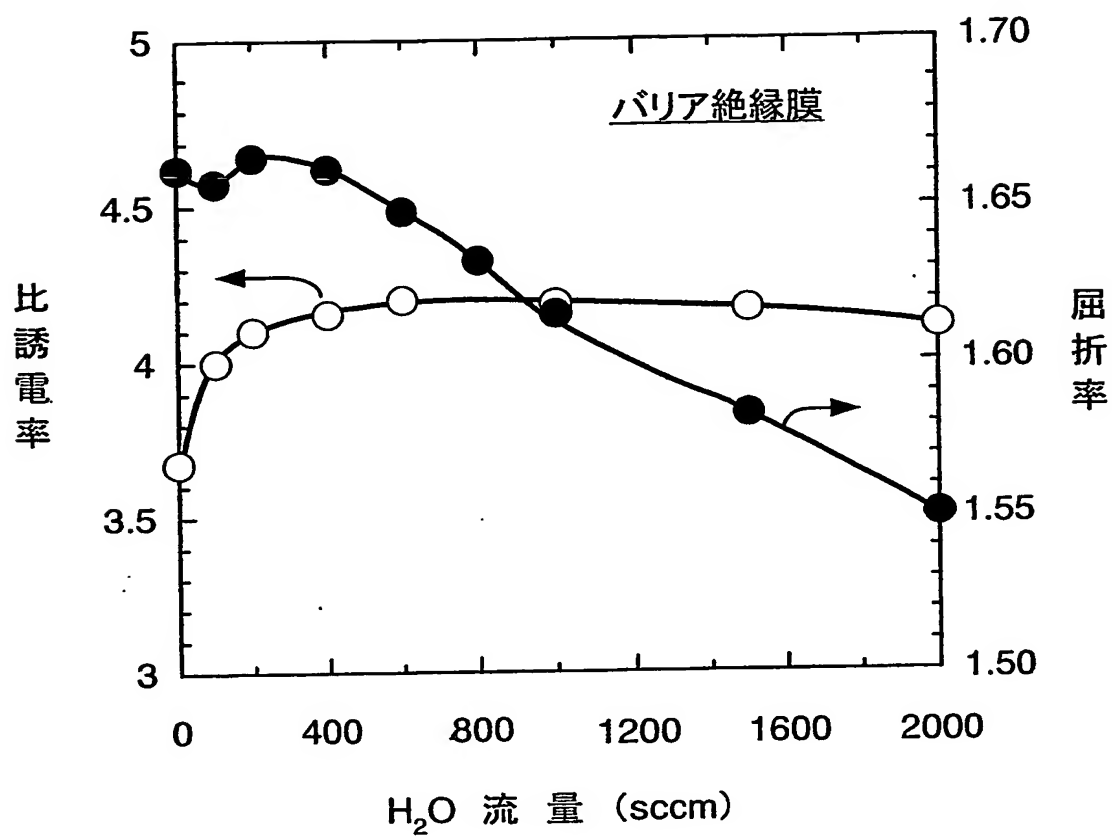
6/15

第6図



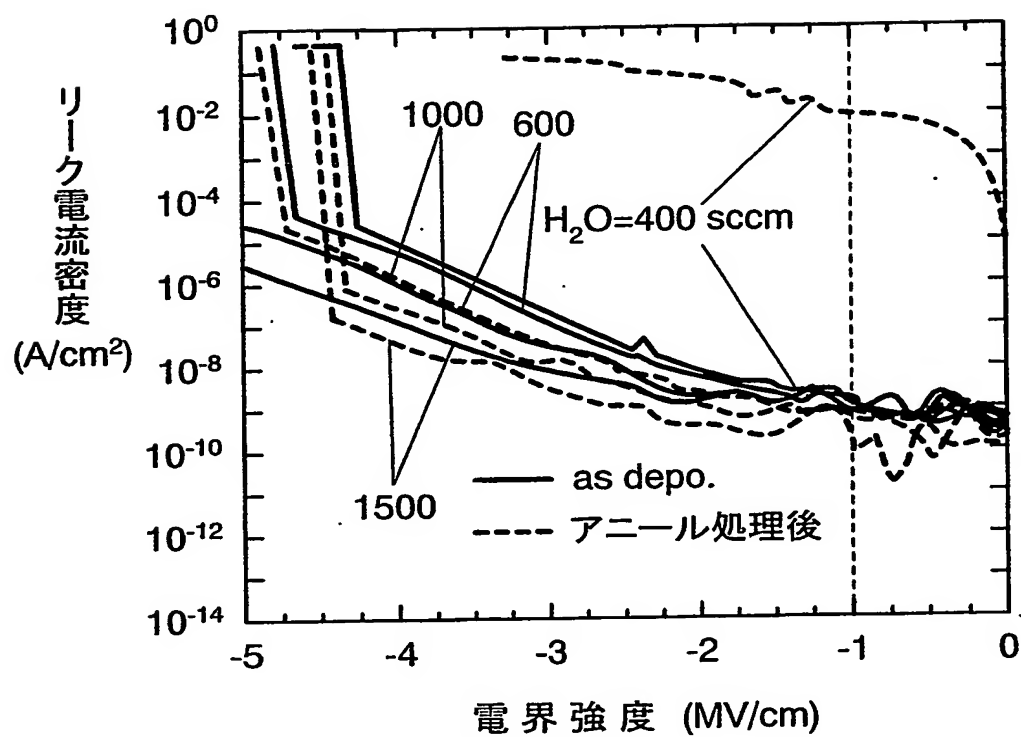
7/15

第7図



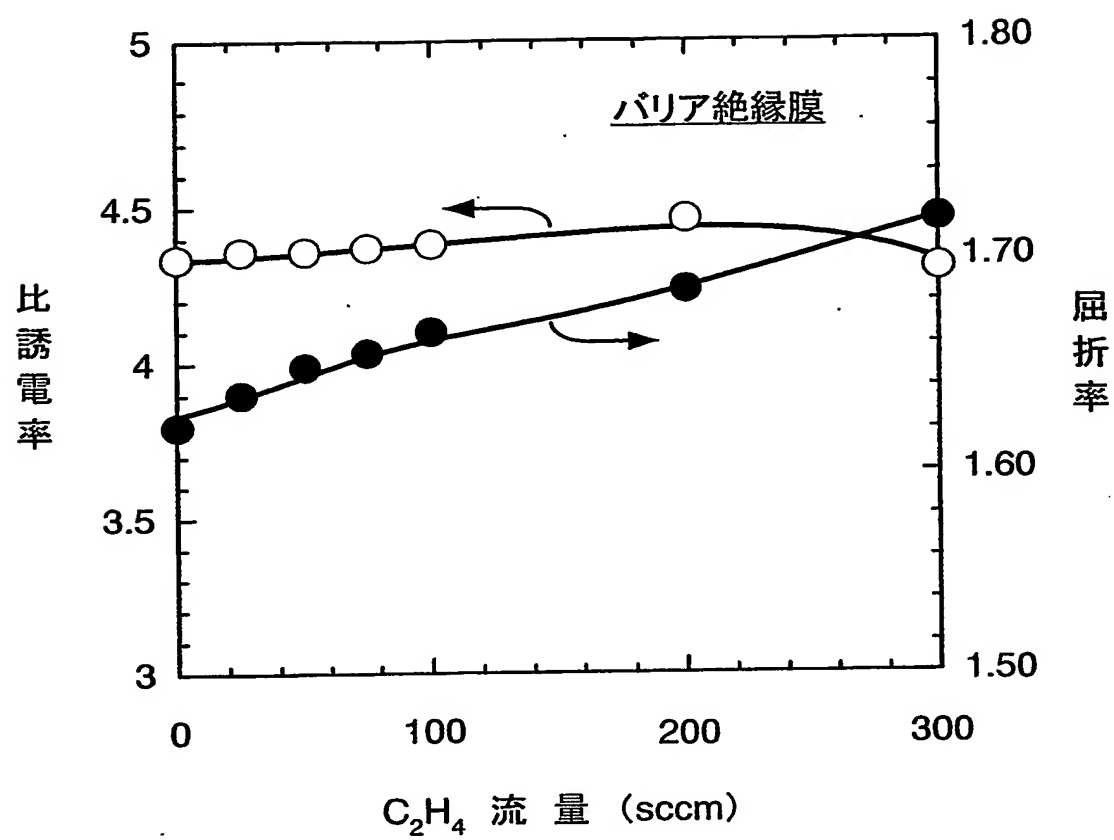
8/15

第8図



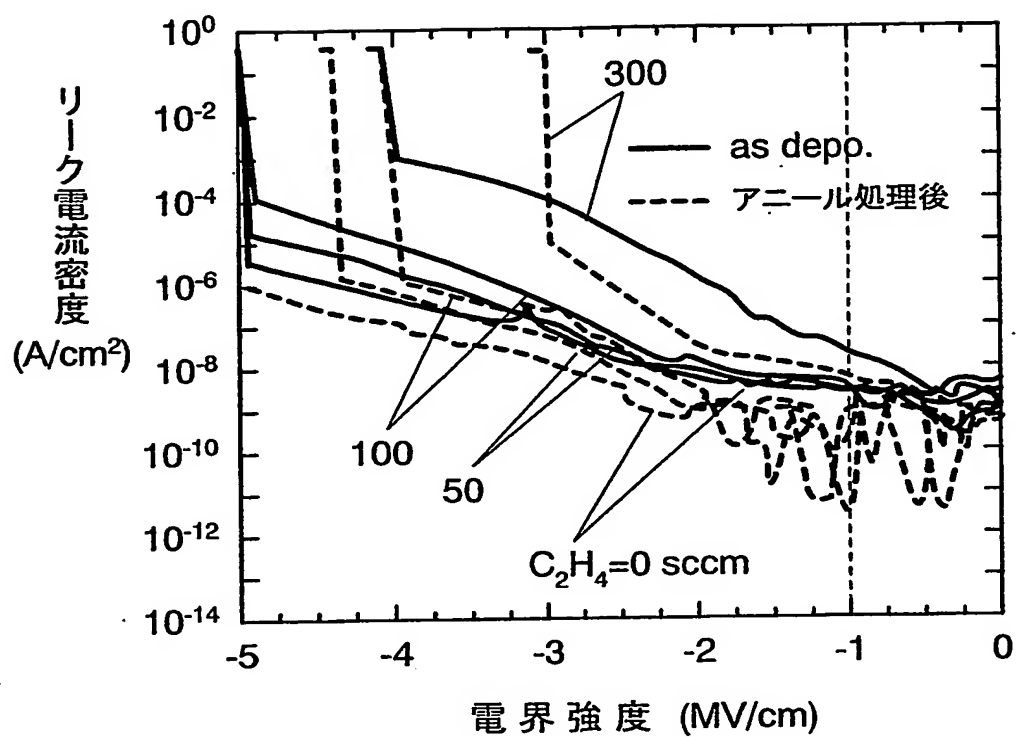
9/15

第9図



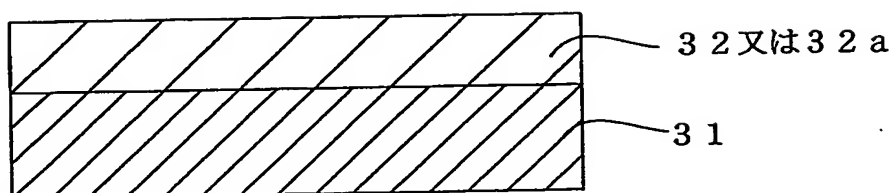
10/15

第10図



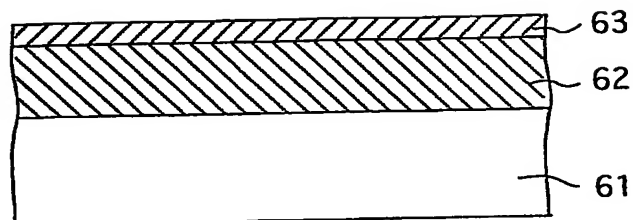
11/15

第 11 図

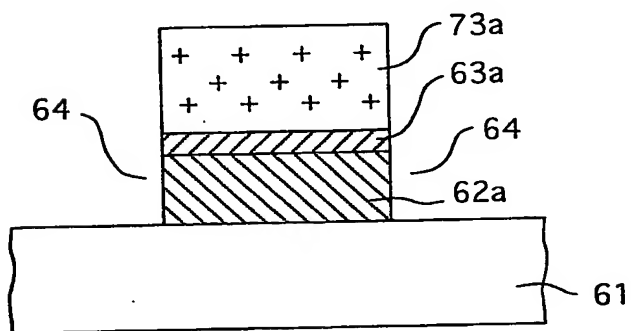


12/15

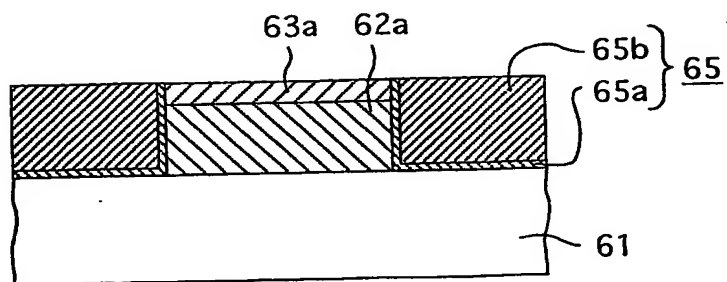
第12図 (a)



第12図 (b)

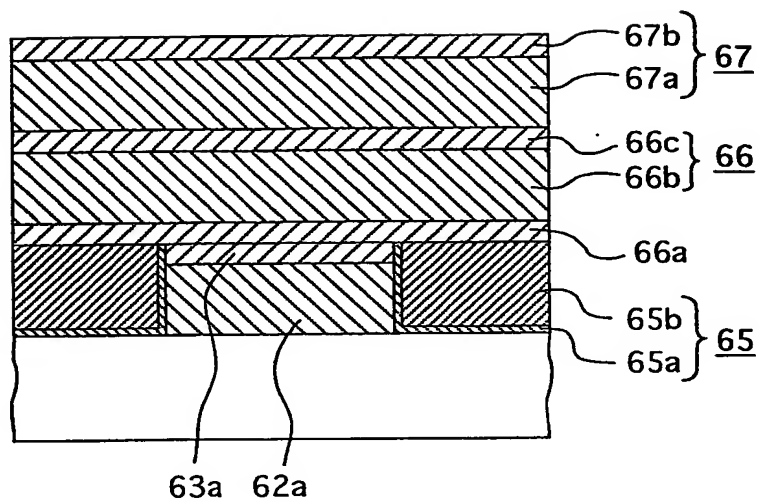


第12図 (c)

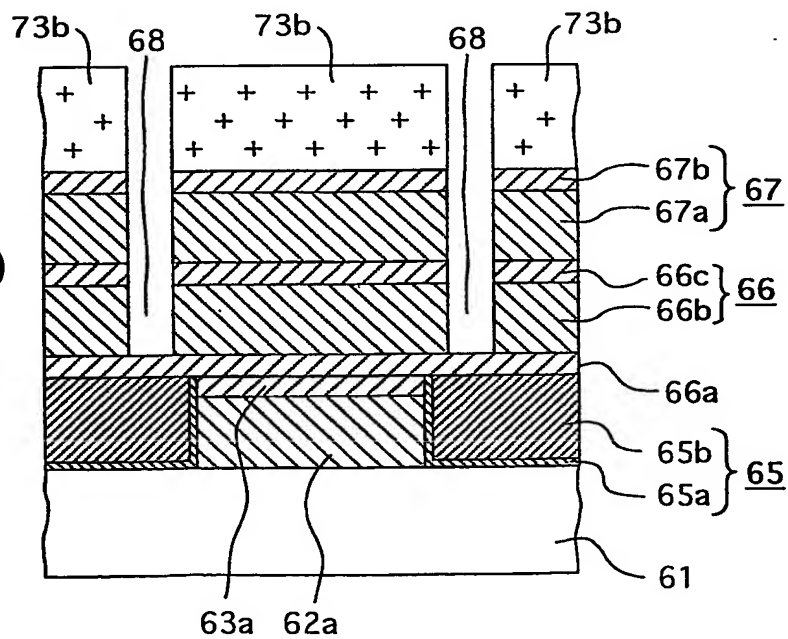


13/15

第12図 (d)



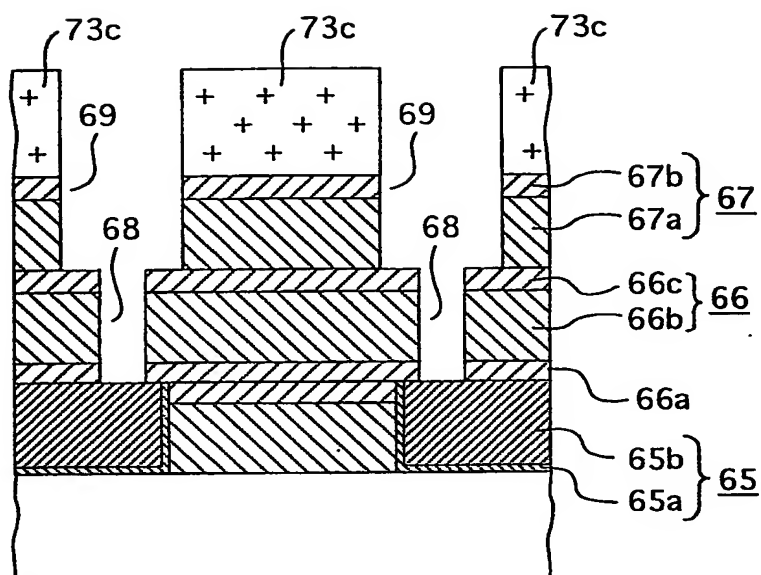
第12図 (e)



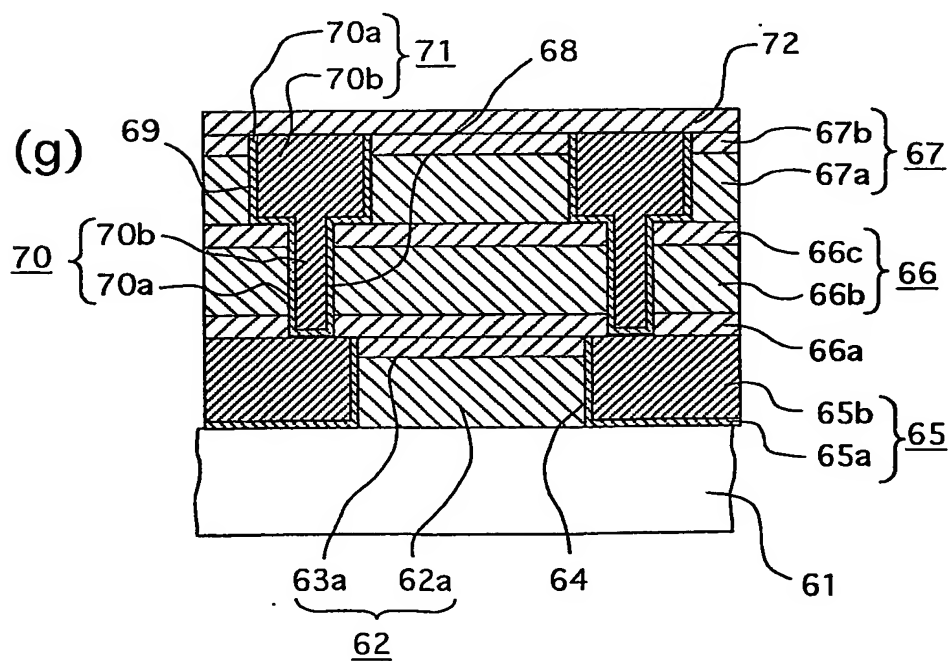


14/15

第12図 (f)

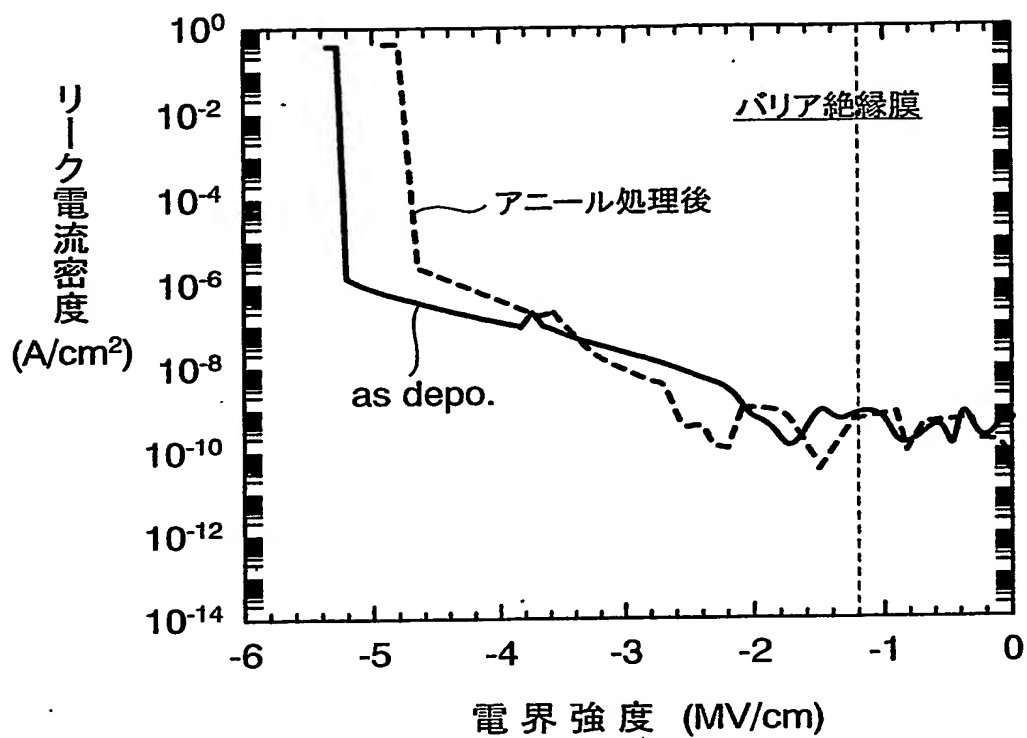


第12図 (g)



15/15

第13図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13410

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/316, 21/768

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/316, 21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u>	EP 1113489 A2 (Canon Sales Co., Inc.); 04 July, 2001 (04.07.01), Par. Nos. [0035] to [0042], [0057] to [0061]	<u>1-7, 15-16,</u> <u>22, 32-33</u>
<u>Y</u>	Par. Nos. [0035] to [0042], [0057] to [0061]	<u>1-7, 10-11,</u> <u>23-28</u>
A	Par. Nos. [0035] to [0042], [0057] to [0061] & JP 2002-83810 A Par. Nos. [0036] to [0043], [0056] to [0060] & US 2001/034140 A1	8-9, 12-14, 17-21, 29-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 2004 (14.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13410

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>Y</u>	WO 92/12535 A1 (Fujitsu Ltd.), 23 July, 1992 (23.07.92), Description; page 12, lines 12 to 24; page 21, lines 10 to 17; page 33, line 12 to page 34, line 1	<u>1-7, 10-11,</u> <u>23-24</u>
A	description; page 12, lines 12 to 24; page 21, lines 10 to 17; page 33, line 12 to page 34, line 1 & EP 519079 A1 & US 5314724 A1	12-14
Y	EP 1037275 A1 (Canon Sales Co., Inc.), 20 September, 2000 (20.09.00), Par. Nos. [0010] to [0013], [0022] to [0024] & JP 3084367 B1 Par. Nos. [0022] to [0025], [0031]	1-7, 25, 27-28
<u>Y</u> <u>A</u>	EP 1156133 A2 (Canon Sales Co., Inc.), 21 November, 2001 (21.11.01), Par. Nos. [0054] to [0068] Par. Nos. [0054] to [0068] & JP 2001-326279 A Par. Nos. [0040] to [0049] & US 2001/051445 A1	<u>25-26</u> 17-21, 29-31

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/13410

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L 21/316, 21/768

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L 21/316, 21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u>	EP 1113489 A2 (Canon Sales Co., Inc.), 2001. 07. 04 [0035]-[0042], [0057]-[0061]	<u>1-7, 15-16,</u> <u>22, 32-33</u>
<u>Y</u>	[0035]-[0042], [0057]-[0061]	<u>1-7, 10-11,</u> <u>23-28</u>
A	[0035]-[0042], [0057]-[0061]  & JP 2002-83810 A, [0036] - [0043], [0056] - [0060] & US 2001/034140 A1	8-9, 12-14, 17-21, 29-31

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>Y</u>	WO 92/12535 A1 (富士通株式会社), 1992. 07. 23 明細書12頁12-24行, 21頁10-17行, 33頁12行-34頁1行	<u>1-7, 10-11,</u> <u>23-24</u> 12-14
A	明細書12頁12-24行, 21頁10-17行, 33頁12行-34頁1行 & EP 519079 A1 & US 5314724 A1	
Y	EP 1037275 A1 (Canon Sales Co., Inc.), 2000. 09. 20 [0010]-[0013], [0022]-[0024] & JP 3084367 B1, 【0022】 - 【0025】 , 【0031】	1-7, 25, 27-28
<u>Y</u>	EP 1156133 A2 (Canon Sales Co., Inc.), 2001. 11. 21 [0054]-[0068]	<u>25-26</u>
A	[0054]-[0068] & JP 2001-326279 A, 【0040】 - 【0049】 & US 2001/051445 A1	17-21, 29-31